

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**PRODUÇÃO DO BaAl_2O_4 DOPADO COM Eu^{3+} EM BAIXA TEMPERATURA:
INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ROTA DE SÍNTESE, TEMPERATURA E
TEMPO DE CALCINAÇÃO NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS.**

Manassés Almeida Gomes

São Cristovão, Fevereiro de 2017

**PRODUÇÃO DO BaAl_2O_4 DOPADO COM Eu^{3+} EM BAIXA TEMPERATURA:
INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ROTA DE SÍNTESE, TEMPERATURA E
TEMPO DE CALCINAÇÃO NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS.**

Manassés Almeida Gomes

Tese de Doutorado apresentada
ao Núcleo de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Sergipe para
obtenção do título de Doutor em Física.

Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos
São Cristóvão – SE

2017

Dedico este trabalho a toda minha família e em especial aos meus pais, Alberto e Maria do Carmo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais pelo total apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mário Ernesto G. Valério, por ter confiado e acreditado em mim, pela orientação competente, paciência e amizade, o meu muito obrigado.

A Adriano Borges pela amizade e indispensável auxílio técnico, sempre disposto a ajudar..

A Marcos Rezende pelo auxílio, principalmente nas dúvidas conceituais.

Aos professores do programa e aos técnicos e secretários Cochiran, Cláudia e Álvaro, sou grato pela ajuda.

Aos meus colegas de todos os momentos que me acompanharam pelo menos em parte dessa jornada Leonardo (alucinado), Almeida (Uxenti), Claudiane (peda), Marcão, Fernanda Fabian, Galeano, Augustus, Jerre, Yuri e Giordano, Junot, Adelino (o lindo), Gigi, ao grande AntoCar e seu short vermelho, a galera do baba, Waldeck (garoto propaganda do laboratório) e a todos os achegados que de alguma forma contribuíram para essa conquista o meu muito obrigado pelo carinho e amizade de sempre.

A Universidade Federal de Sergipe e ao Núcleo de Pós Graduação em Física, pela oportunidade, ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron pela infraestrutura dos laboratórios e a CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Resumo

Neste trabalho foram estudados os efeitos da rota de produção e da temperatura e tempo de síntese do sistema BaAl_2O_4 na fase ferroelétrica hexagonal. Foram produzidas amostras puras e dopadas com íons Eu^{3+} . O BaAl_2O_4 foi preparado utilizando uma variação da rota sol gel, usando como agentes complexantes, água de coco ou PVA, com temperaturas de calcinação a 600 e a 1200°C. Este resultado se mostra bastante interessante, visto que, até hoje as menores temperaturas de calcinação encontradas na literatura foram 650°C utilizando reagente com alto grau de toxicidade. Medidas de DTA/TG e DRX, realizadas para caracterização estrutural, indicam um possível início da cristalização do material em aproximadamente 600°C, e as difratometrias confirmam a formação da fase desejada do aluminato de bário calcinada nessa temperatura. Os resultados dos refinamentos Rietveld mostraram a ocorrência de fase secundária nas amostras produzidas a 600 °C/5h, apresentando 5% da fase $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, enquanto fase única foi encontrada para amostras calcinadas a 1200 °C por 2 e 5h. Análises do difratograma por meio da equação de Scherrer mostraram menor tamanho de cristalito para amostras calcinadas a 600 °C/5h, porém, aparentemente com menor grau de cristalinidade do que a amostra preparada a 1200°C. As medidas de fotoluminescência mostraram que os espectros de emissão das amostras tem grande dependência com tempos, temperaturas e agentes complexantes utilizados. Em especial, amostras calcinadas a 600 °C apresentam características bem diferentes no que diz respeito às probabilidades das emissões associadas ao Eu^{3+} , quando comparadas com amostras produzidas em temperaturas mais elevadas. Diferenças observadas nos espectros de amostras produzidas via diferentes agentes complexantes, possivelmente são devido a defeitos criados nos materiais por impurezas presentes na água de coco. Amostras produzidas utilizando PVA, apresentam sítios com maior simetria, o que foi evidenciado por uma menor emissão relativa da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, que é hipersensível à simetria do sítio. Análise das medidas PL realizadas em amostras puras mostraram uma larga banda de emissão, indicando que o material possui luminescência intrínseca em todos os casos. Uma possível explicação para esta emissão é ela ser devida a centros F e centros F^+ que apresentam-se nesta região espectral em vários óxidos, especialmente aqueles baseados no alumínio. Os espectros radioluminescentes apresentaram emissões referentes tanto aos íons Eu^{3+} como também Eu^{2+} , indicando redução do íon európio. Foi confirmada que essa redução deve-se à radiação incidente, já que, medidas de XANES mostraram que apenas Eu^{3+} está presente nos materiais

produzidos. Da comparação entre os espectros radioluminescentes pôde-se concluir que as amostras calcinadas a 600°C tem maior estabilidade dos íons Eu^{3+} incorporados na matriz, sendo mais difícil a redução por conta da radiação.

Abstract

In this work, the synthesis condition (complexing agent and temperature and time of calcination) were studied aiming to produce BaAl_2O_4 samples in the ferroelectric hexagonal phase. Pure and Eu^{3+} - doped samples were produced and its luminescent properties were investigated. BaAl_2O_4 was prepared using several thermal treatment conditions, via an alternative sol-gel route, using coconut water or PVA as the complexing agents. The sample production at $600^\circ\text{C}/5\text{h}$ is quite interesting, since to date the lowest calcination temperatures found in the literature was 650°C using reagents with high degree of toxicity DTA / TG measurements indicated a possible start of the crystallization of the material at approximately 600°C , and the X-ray powder diffraction (XRD) confirm the formation of the desired phase of the calcined barium aluminate at that temperature. The results of the Rietveld refinements showed the occurrence of secondary phase in the samples produced at $600^\circ\text{C} / 5\text{h}$, presenting 5% of phase $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, while single phase was found for samples calcined at 1200°C for 2 and 5h. Analysis of the diffractogram by the Scherrer equation showed smaller crystallite size for samples calcified at $600^\circ\text{C}/5\text{h}$, but apparently with a lower degree of crystallinity than the sample prepared at $1200^\circ\text{C} / 2$ and 5h. The photoluminescence measurements showed that the emission spectra of the samples have great dependence on the times, temperatures and complexing agents used. In particular, samples calcined at 600°C have very different characteristics with regard to the probabilities of emissions associated with Eu^{3+} when compared with samples produced at higher temperatures. Differences observed in the spectra of samples produced via different complexing agents are possibly due to defects created in the materials by impurities present in the coconut water. Samples produced using PVA present sites with higher symmetry, which was evidenced by a lower relative emission of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition, which is hypersensitive to site symmetry. Analysis of PL measurements performed on pure samples showed a broad emission band, indicating that the material has intrinsic luminescence in all cases. This band is possibly due to the intrinsic defects, F centers and F + centers emisisions. The radioluminescent spectra presented emissions referring to both the Eu^{3+} and Eu^{2+} ions, indicating reduction of the europium ion. It was confirmed that this reduction is due to the incident radiation, since XANES measurements showed that only Eu^{3+} is present in the materials produced. From the comparison between the radioluminescent

spectra it was concluded that the samples calcined at 600 ° C have a higher stability of the Eu^{3+} ions incorporated in the matrix, being more difficult the reduction due to the radiation.

Sumário

Resumo	vi
Abstract	viii
Sumário	ii
Lista de Figuras	1
Capítulo 1: Introdução e Objetivos	3
1. Introdução e objetivos	4
1.1 Considerações Iniciais e Motivações	4
1.2 Objetivos	8
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	9
2.1 Aluminato de Bário	10
2.2 Nanomateriais	11
2.3 Sol-Gel (Água de coco/PVA)	12
2.4 Terras Raras	14
2.5 Luminescência	16
2.6 Cintiladores	17
Capítulo 3: Metodologia	19
3.1 Síntese	20
3.2 DTA/TG	21
3.3 DRX	22
3.4 Refinamento Rietveld	25
3.5 Equação de Scherrer	27
3.6 Fotoluminescência (PL)	28
3.6 Radioluminescência (RL)	29
3.7 XANES	30

Capítulo 4: Resultados	31
4.1 Introdução	32
4.2 Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas (DTA/TG)	32
4.1 Síntese dos pós	35
4.3 Difração de Raios X (DRX)	36
4.4 Fotoluminescência (PL)	42
4.4.1 Comparação entre diferentes condições de tratamento térmico (Sol-Gel Proteico)	44
4.4.2 Comparação entre diferentes condições de tratamento térmico (Síntese via PVA)	48
4.4.3 Comparação entre rotas	52
4.4.4 Estudo da influência do tempo de calcinação	55
4.5 Radioluminescência	63
4.5.1 Comparação entre diferentes condições de tratamento térmico (Sol-Gel Proteico)	64
4.5.2 Comparação entre diferentes condições de tratamento térmico (Síntese via PVA)	66
4.5. 3 Comparação entre rotas (1200 °C)	67
4.5.4 Estudo da influência do tempo de calcinação	70
Capítulo 5: Conclusões	72
5. Conclusões	73
Capítulo 6: Perspectivas	75
6. Perspectivas	76
7. Referências Bibliográficas	77

Lista de Figuras

Figura 1- Estrutura ferroelétrica $P6_3$ do aluminato de bário ($BaAl_2O_4$). Baseado em (HOERKNER, et al., 1950).	10
Figura 2. Exemplo de uma curva característica de DTA.	22
Figura 3. Representação geométrica dos feixes de raios X incidentes e difratados por planos atômicos em um cristal.	24
Figura 4. Esquema da montagem para medida de radioluminescência [Andrade, 2012].	29
Figura 5- DTA/TG do xerogel de $BaAl_2O_4$ produzido via PVA. No detalhe, pequena variação exotérmica em aproximadamente 600 °C.	33
Figura 6 - DTA e DTG do xerogel precursor usado na síntese do $BaAl_2O_4$ via PVA.	34
Figura 7 - DTA/TG para o xerogel do aluminato de bário produzido pela rota Sol-Gel assistida por água de coco. (M. V. D. S. Rezende et al. 2012).	35
Figura 8- Difratometrias dos $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ produzidos pela rota sol gel via água de coco e PVA e calcinados a 600 e a 1200°C.	37
Figura 9 - DRX dos materiais calcinados em temperaturas menores que 600°C.	39
Figura 10 – Refinamento Rietveld para as amostras sintetizadas a 600 °C/5h, 1200 °C/2h e 1200°C/5h.	40
Figura 11 – Difração de raios-X para amostras calcinadas a 600 °C por tempos diferentes.	41
Figura 12 - DRX de amostras calcinadas a 1100 °C com diferentes tempos de calcinação.	42
Figura 13 - Espectros PL para diversos comprimentos de onda de excitação.	43
Figura 14 - Espectros PL para $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ sintetizadas pelo método Sol-Gel Proteico, excitadas em 265 nm.	44
Figura 15 - Espectro característico do Eu^{3+} com identificação das transições eletrônicas.	46
Figura 16 – Emissão associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.	48
Figura 17 - Espectros PL para $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ sintetizadas pelo método Sol-Gel PVA, excitadas em 265 nm.	49

Figura 18 - Espectros PL para BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ sintetizadas pelo método Sol-Gel PVA, excitadas em 240 nm.	50
Figura 19 - Espectro PL para BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ sintetizada pelo método Sol-Gel via PVA, calcinada a 1200 °C/2h e excitada em 240 nm.	51
Figura 20 - Espectros PL das amostras tratadas termicamente a 600 °C e produzidas via diferentes agentes complexantes.	52
Figura 21 - Espectros PL das amostras tratadas termicamente a 1200 °C e produzidas via diferentes agentes complexantes.	54
Figura 22 – Espectro fotoluminescente para amostras calcinadas a 600°C por diferentes tempos.	56
Figura 23 - Espectro fotoluminescente para amostras calcinadas a 1100°C por diferentes tempos.	57
Figura 24 - XANES/EXAFS na borda L _{III} do Eu.	58
Figura 25 - Derivada da curva de absorção na borda L _{III} do Eu	59
Figura 26 - PL das amostras puras excitadas em 265 nm.	60
Figura 27 - Espectro de emissão do LED utilizado para excitação das amostras no espectrofluorímetro Chronos.	61
Figura 28 - Decomposição da banda de emissão apresentada pela amostra não dopada.	62
Figura 29 – RL das amostras produzidas pela rota Sol-Gel assistida por água de coco.	64
Figura 30 - RL das amostras produzidas pela rota Sol-Gel assistida por PVA.	66
Figura 31 - RL das amostras produzidas a 1200 °C/2h, assistidas por diferentes agentes complexantes.	68
Figura 32 - RL das amostras produzidas a 600 °C/2h, assistidas por diferentes agentes complexantes	69
Figura 33 – RL para amostras sintetizadas a 600 °C por diferentes tempos de calcinação.	70
Figura 34 - RL para amostras sintetizadas a 1100 °C por diferentes tempos de calcinação.	71

Capítulo 1: Introdução e Objetivos

1. Introdução e objetivos

1.1 Considerações Iniciais e Motivações

A apropriação do conhecimento em relação a materiais é muito importante para otimizar a quantidade de recursos humanos e financeiros dedicados ao desenvolvimento de novas tecnologias.

A busca por materiais nanoparticulados, que possuam propriedades luminescentes diferentes e específicas, tem aumentado nos últimos anos devido à crescente demanda da indústria, que passou a criar e utilizar cada vez mais aparelhos que fazem uso de materiais cintiladores para fins específicos. Esses são materiais luminescentes, capazes de absorver radiação ionizante e convertê-la em emissões na região que compreende desde o ultravioleta ao infravermelho do espectro eletromagnético (Blasse, G.; Grabmaier 1994; Cherry, S.R.; Sorenson, J.A.; Phelps 2012).

Ao se considerar diversas possibilidades de aplicações, faz-se necessário uma compreensão cada vez maior do comportamento desses materiais, tanto em sua estrutura, como na resposta luminescente, quando submetida à radiação. Esse conhecimento é importante, pois, para que seja utilizado em determinados fins é necessário que um material cintilador apresente um conjunto de características, tais como alta eficiência de conversão, linearidade na conversão da radiação absorvida, resistência a danos provocados pela radiação, transparência ao comprimento de onda da própria luz emitida e tempo de decaimento luminescente menor que o intervalo entre dois pulsos de excitação (Shmurak et al. 2005; Knoll 2010).

As grandes novidades na área estão nas novas formas de sintetizar materiais cristalinos, na obtenção de materiais com melhor estabilidade química, na produção de nanomateriais com diferentes tamanhos de partícula que reflitam na possibilidade de sintonizar determinadas propriedades ópticas, matrizes que permitam emissão em diferentes comprimentos de onda quando submetida a determinadas fontes de radiação e o aumento de eficiência luminescente, entre outras (Ryu & Bartwal 2007a). Estas novidades possibilitam, cada vez mais, o entendimento de como se comporta um determinado grupo de materiais, podendo assim, favorecer a elaboração de possíveis formas de controlar essas propriedades, a depender do que se pretende como aplicação.

Dentre os materiais que apresentam propriedades luminescentes está o aluminato de bário na estequiometria 1:2:4 dopado com alguns íons terras raras que, apresentam propriedades de cintilação e/ou *afterglow* (emissão após cessar a excitação). Esta característica se deve à incorporação de estados metaestáveis no *band gap* do material, que podem agir como centros de armadilhas para elétrons e buracos, que poderão ficar armadilhados até que o tempo, de acordo com a probabilidade, promova o desarmadilhamento, ou seja fornecida energia suficiente para desarmadilhá-lo. Consequentemente, o elétron é liberado para voltar a um estado de menor energia, emitindo um fóton, com comprimento de onda igual à diferença energética entre os estados. Os íons mais utilizados como ativadores de luminescência nos aluminatos são Eu^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} e Gd^{3+} (Chang et al. 2006; Ryu & Bartwal 2007b; Rodrigues et al. 2014; Lephoto et al. 2012).

Por conta da característica marcante de *afterglow*, que o BaAl_2O_4 apresenta quando dopado com Eu^{2+} , a maioria dos artigos publicados vêm tratando dessa propriedade enquanto que, a dopagem com Eu^{3+} tem tido, relativamente, pouca atenção (Hojin Ryu & Bartwal 2008; Rodrigues et al. 2014; Ryu & Bartwal 2013; Roh et al. 2012; Stefani et al. 2009).

O *afterglow* é, portanto um atraso na emissão luminescente após a excitação o que torna estes materiais interessantes para construção de dispositivos armazenadores de imagens para radiografia digital, por exemplo. Materiais a base de Ba tem uma vantagem adicional para uso em diferentes campos na dosimetria e na proteção radiológica que é o fato do Ba ser um elemento químico de alto número atômico Z o que faz com que ele tenha uma grande seção de choque de absorção de raios X em diferentes faixas de energia. Assim, a radiação incidente em materiais a base de Ba são atenuadas com menor quantidade de material, se comparado a outros compostos com elementos de Z menores. A boa eficiência na absorção da radiação é uma propriedade importante tanto para um cintilador quanto para materiais usados como blindagem de radiação.

Aluminatos de diferentes alcalinos terrosos são tradicionalmente produzidos, com sucesso, via reação de estado sólido, que geralmente exige longos períodos de queima e altas temperaturas de síntese. Em 2003 Zhang (Zhang et al. 2003), relatou a síntese da fase pura de nanocristais do BaAl_2O_4 a uma temperatura de $650^\circ\text{C}/8\text{h}$, usando $\text{BaAl}_2(\text{DTPA})_{1.6}(\text{H}_2\text{O})_3$ como precursor. Segundo a *SIGMA-ALDRICH*, o precursor DTPA (*diethylenetriaminepentaacetic acid*) apresenta toxicidade aguda para vias orais, dérmicas ou por inalação. Além disso, o composto pode ainda causar sensibilização respiratória, mutagenicidade em células germinativas e câncer (Aldrich 2014).

Zhang (Zhang et al. 2003), relatou que há uma dependência do tamanho de partícula do BaAl_2O_4 com a temperatura e o tempo de calcinação. Outros estudos mostram sínteses do BaAl_2O_4 que utilizam temperaturas relativamente altas, como por exemplo, Roh *et al.* relatou o uso de temperaturas de $1600^\circ\text{C}/12\text{h}$ em seu artigo de 2012 (Roh et al. 2012). Ryu *et al.* utilizou uma temperatura de $1300^\circ\text{C}/4\text{h}$ (Hojin Ryu & Bartwal 2008; Ryu & Bartwal 2013). Zhang *et al.* em 2013 produziu o aluminato de bário via rota hidrotermal com pós-calcinação a 900°C , depois de manter a solução a $160^\circ\text{C}/26\text{h}$ em sistema de autoclave (Zhang et al. 2013). Em 2012, Zhu *et al.* conseguiu sintetizar o material a $750^\circ\text{C}/5\text{h}$, realizando controle de pH e submetendo a solução a um sistema de autoclave a $200^\circ\text{C}/20\text{h}$ (Zhu et al. 2012).

Neste trabalho, estão sendo usadas duas rotas para síntese de materiais, ambas baseadas na metodologia sol-gel, ambas capazes de produzir pós nanométricos usando temperaturas de calcinação relativamente baixas e tempos menores que outras rotas de produção. As rotas de síntese utilizadas são Sol Gel via água de coco, também conhecido como Sol Gel Proteico (SGP), e a segunda Sol Gel via álcool polivinílico (PVA).

A eficácia desses métodos na produção de materiais foi comprovada por diferentes autores (Macêdo & Sasaki 2002; M. V. dos S. Rezende et al. 2012; Montes et al. 2008), e se mostra particularmente adequada na produção de aluminatos nanoparticulados.

Segundo Cao *et al.* (Cao & Wang 2011), uma mudança de rota de produção e/ou um diferente tratamento no processo, geralmente geram diferenças significativas em alguns aspectos como: composição química, cristalinidade, e microestruturas dos materiais devido a mudanças nas interações entre as partículas, que podem influenciar nas propriedades físicas dos materiais. Sabendo disso, foram utilizadas duas rotas que fazem uso de diferentes agentes complexantes, água de coco e álcool polivinílico, para uma posterior comparação de sua influência nas características dos materiais.

A água de coco é composta por aproximadamente 93% de água, 5% de açúcares, além de proteínas, vitaminas e uma variedade de minerais, cuja quantidade varia de uma região para outra, por conta da influência da disponibilidade deles no solo (Meneses 2003).

Neste mesmo trabalho é relatada a composição média da água de coco, tendo em 100g:

Carboidratos $\rightarrow 4790 - 5500 \text{ mg}$;

Potássio $\rightarrow 147 - 312 \text{ mg}$;

Cloro $\rightarrow 20 - 183 \text{ mg}$;

Lipídios $\rightarrow 20 - 50 \text{ mg}$;

Sódio $\rightarrow 10,5 - 25$ mg;

Cálcio $\rightarrow 5 - 24$ mg;

Magnésio $\rightarrow 4,5 - 30$ mg;

Fósforo $\rightarrow 0,4 - 37$ mg;

Ferro $\rightarrow 0,3 - 0,6$ mg

Já o PVA $(C_2H_4O)_n$ é um reagente analítico, utilizado como padrão de comparação e de qualidade de outros produtos ou matérias-primas em análises químicas ou bioquímicas em laboratórios de controle de qualidade, em centros de pesquisa e ensino, em laboratórios de análises clínicas e onde se requer produtos muito puros.

Apesar da variedade de estudos realizados com aluminato de bário, é de suma importância desenvolver novas formas de produzi-lo que minorem os custos de produção e possam possibilitar outras formas de aplicação. Portanto, conhecer a influência da rota de produção nas propriedades dos materiais se apresenta como um estudo relevante.

Neste trabalho, será verificada a influência da utilização dos dois agentes complexantes, água de coco e PVA, na luminescência apresentada pelo material, além da influência da temperatura de calcinação nas propriedades luminescentes e demais propriedades relacionadas à emissão de luz por esses materiais.

1.2 Objetivos

Objetivos gerais

Produzir pós-nanométricos dos aluminatos de bário, via sol gel proteico e sol gel PVA, com diferentes temperaturas de calcinação;

Verificar a influência da rota de síntese utilizada e temperatura de calcinação nas propriedades ópticas;

Objetivos específicos

Estudar a influência das diferentes condições (rotas de síntese e temperaturas e tempos de calcinação) nas propriedades estruturais e ópticas do material, através da utilização de técnicas que permitam observar a resposta dos materiais a diferentes estímulos;

Determinar quais as consequências advindas da produção do aluminato de bário a 600 °C, no que ele difere de materiais produzidos em altas temperaturas;

Compreender os fenômenos físicos participantes no processo redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} e suas influências na luminescência;

Investigar as diferenças nos espectros luminescentes causadas por calcinações em diferentes tempos;

Sugerir um modelo que descreva o mecanismo luminescente baseados na interpretação dos resultados obtidos.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Aluminato de Bário

Até o final da década de 90, os sulfetos de zinco, dopados com cobre e cobalto, eram considerados os principais materiais fosforescentes, entretanto, estes apresentavam algumas propriedades indesejáveis, como baixa estabilidade química e baixo tempo de luminescência (Chang et al. 2006; Ryu & Bartwal 2013; Rodrigues et al. 2014). Murayama em 1995 (Murayama et al. 1995) foi um dos responsáveis por incentivar novas pesquisas na área quando publicou um trabalho relatando a superioridade do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{B}^{3+}$ em relação ao $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$. A partir daí, novos compostos com características mais satisfatórias como melhor eficiência luminescente e maior estabilidade química foram encontrados, e entre eles está o $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+,2+}$ (M. V. do. S. Rezende, Montes, Valerio & R. a. Jackson 2012; Ryu & Bartwal 2013; Roh et al. 2012; Matsui et al. 2013).

O aluminato de bário, na estequiometria 1:2:4 se apresenta na forma hexagonal (Roh et al. 2012; Stefani et al. 2009) onde o íon de alumínio está em coordenação tetraédrica. O BaAl_2O_4 pode ter duas diferentes estruturas cristalinas, com transição de fase reversível em 123°C , sendo que, em altas temperaturas a fase paraelétrica P6_322 tem predominância e à temperatura ambiente a estrutura ferroelétrica é majoritariamente observada (P6_3). Esse aluminato na fase ferroelétrica apresenta dois sítios de bário não equivalentes, ambos coordenados por nove oxigênios. Os dois sítios têm diferentes distâncias médias das ligações Ba-O, sendo $2,86 \text{ \AA}$ para um sítio e $2,87 \text{ \AA}$ para o outro (Stefani et al. 2009; M. V. do. S. Rezende, Montes, Valerio & R. a. Jackson 2012) [Ver Figura 1].

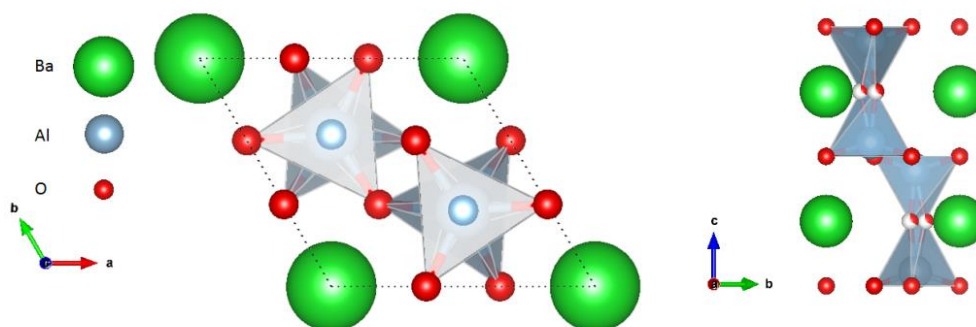


Figura 1- Estrutura ferroelétrica P6_3 do aluminato de bário (BaAl_2O_4). Baseado em (HOERKNER, et al., 1950).

Por terem diversas aplicações práticas, principalmente em aparelhos para produção de luz artificial, os materiais luminescentes inorgânicos têm se destacado por apresentar vantagens tais como estabilidade química e maior brilho quando dopados com íons terras raras di e trivalentes, podendo apresentar a propriedade de fosforescência de longa duração (Roh et al. 2012; LI et al. 2010), ou seguindo a terminologia mais atual, a luminescência persistente.

2.2 Nanomateriais

Os métodos de produção de materiais são baseados em dois tipos de aproximação, *top down* e *bottom up*. A primeira consiste basicamente em reduzir o tamanho de microestruturas, através de processos físicos como: moagem e desbastes ou químicos, submetendo o material, por exemplo, a corrosão e ataque ácido. Um dos problemas que essa técnica apresenta é a possibilidade de grande imperfeição na estrutura cristalina e na superfície, podendo assim, influenciar nas propriedades físicas e químicas do material (Cao & Wang 2011).

As sínteses baseadas na aproximação *bottom-up* são mais utilizadas na produção de nanomateriais e consistem basicamente na formação do material a partir dos menores componentes, átomo a átomo, molécula a molécula. Com essa forma de crescimento têm-se uma melhor chance de obter estruturas com menos defeitos e maior homogeneidade química (Cao & Wang 2011).

O aluminato de bário geralmente tem sido sintetizado via reação de estado sólido, técnica que se baseia na mistura física de componentes no estado sólido e que frequentemente produz pós microestruturados e estão mais sujeitos a imperfeições (Ryu & Bartwal 2013; Roh et al. 2012; Stefani et al. 2009), e sínteses via combustão, que consiste no uso de reações exotérmicas para a produção do material. Essas reações iniciam geralmente entre 500°C e 650°C e geralmente não permitem controle de taxas de aquecimentos e temperaturas máximas atingidas (Rodrigues et al. 2014; Wako et al. 2014; Kore et al. 2014; Ianoş et al. 2015).

Os materiais em escala nanométrica, têm apresentado cada vez mais destaque no cenário científico devido às possibilidades de apresentarem propriedades e comportamentos diferentes dos materiais em outras escalas de tamanho (Kumaraj et al. 2014; Sathish et al. 2014).

A definição de nanomateriais ainda não está consolidada, pois há algumas divergências em relação ao que se pode considerar como tal. Nas definições existentes são considerados vários fatores, como por exemplo, as dimensões de uma partícula ou de estruturas e possibilidade dessas apresentarem características e comportamentos que diferem significativamente daqueles em maior escala (Horikoshi & Serpone 2013).

Tabela 1- Definição de nanopartículas por várias organizações: Organização Internacional de Padronização (ISO), Sociedade Americana de Teste e Materiais (ASTM), Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH)(Horikoshi & Serpone 2013)

ISO	Uma partícula com extensão 1-100nm (diâmetro)
ASTM	Uma partícula ultrafina, cujo comprimento em 2 ou 3 lados 1-100nm
NIOSH	Uma partícula com diâmetro entre 1-100nm, ou uma fibra com medida de 1-100nm.
SCCP	Uma partícula com pelo menos um dos lados em nanoescala.

De forma geral, a *Comission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial*(Comission 2011), da União Européia, define um nanomaterial como um material contendo partículas desagregadas ou agregadas, em que 50% ou mais de suas partículas, em distribuição de número ou tamanho, tenham uma ou mais dimensões na faixa de 1 a 100nm.

A possibilidade de apresentar novas características, diferentes do material em escalas maiores de tamanho, permite a melhoria em diversos dispositivos e ainda a fabricação de aparelhos com características totalmente novas (Horikoshi & Serpone 2013). Essas se devem provavelmente ao considerável aumento da área superficial em um material nanoestruturado em relação ao *bulk*. A significativa quantidade de ligações pendentes na superfície pode modificar o campo cristalino local e gerar diferentes interações, em relação ao que é observado no material em forma de *bulk*. Outra razão seria o comportamento quântico de confinamento de elétrons, que gerariam transições discretas na superfície do material, podendo assim modificar também suas propriedades.

2.3 Sol-Gel (Água de coco/PVA)

Os aluminatos são comumente sintetizados utilizando alguns métodos tradicionais como a síntese do estado sólido, sol gel convencional e combustão (Jesus et al. 2010; Moreira et al.

2011; Rodrigues et al. 2014; Wako et al. 2014). Estes métodos apresentam algumas desvantagens quando comparados com o método sol gel via PVA e via água de coco, como por exemplo, a necessidade de altas temperaturas para a formação do material, a formação de pós aglomerados, impossibilidade de controle em fases do processo, utilização de reagentes que podem ser nocivos ao ambiente e ter alto custo (Bayal & Jeevanandam 2012).

Em 1846, o processo sol-gel foi citado pela primeira vez, quando Ebelmen produziu sílica gel através da reação de ésteres com a umidade do ar. Atualmente a técnica é utilizada para sintetizar óxidos inorgânicos e consiste na reação de hidrólise e polimerização de precursores, geralmente, alcóxidos em meio aquoso ou orgânico, usualmente álcool (Brinker & Scherrer 1990).

Esta rota vem sendo utilizada como alternativa para produção de óxidos devido à simplicidade metodológica, alta pureza, baixas temperaturas requeridas, versatilidade, aplicabilidade e homogeneidade química deste processo, que atribui ao óxido final uma composição homogênea. Isto é decisivo para o desenvolvimento de soluções de precursores adequadas para a formação de um gel homogêneo (Segal 1991; Bayal & Jeevanandam 2012).

Apesar dessa eficiência, o método na forma convencional apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, os períodos elevados de reação, alta toxicidade das soluções, sensibilidade ao calor, grande redução do volume associado à gelatinização e secagem (Brinker & Scherrer 1990). Uma alternativa a isso é a utilização de solventes orgânicos como água de coco, gelatina e PVA. O processo de produção dos géis pode ser dividido em duas etapas: hidrólise e complexação. Na primeira, os sais metálicos se dissolvem no solvente, formando uma solução homogênea. Na segunda, tem-se o processo assistido por macromoléculas em que as moléculas do solvente complexam os íons hidrolisados, oriundos dos sais inorgânicos (Brinker & Scherrer 1990). A partir daí, o gel formado é submetido a uma temperatura de aproximadamente 100°C para extração do líquido excedente.

As propriedades dos óxidos formados são influenciadas por uma série de fatores, como por exemplo, temperatura, pressão, pH, concentração e catalisadores da reação. Neste método pode-se utilizar dois principais caminhos, o coloidal ou o polimérico, sendo que este último envolve a hidrólise e a policondensação dos precursores e o primeiro se baseia na dispersão de partículas em um meio aquoso, utilizando sais de metal.

O sucesso nessa substituição deve-se principalmente ao fato desses solventes possuírem em suas composições agentes complexantes, que são responsáveis por ancorar os

íons metálicos liberados na solução, depois da hidrólise sofrida pelos reagentes, quando entram em contato com os solventes (M.A. Macedo n.d.; Predoana & Zaharescu 2011).

O processo sol gel pelo caminho coloidal inicia-se com a preparação do sol, que é uma dispersão de partículas coloidais em um fluido. A fase seguinte (conhecida como gel) é caracterizada pela formação do gel dado pelo estabelecimento de ligações entre as partículas do sol, formando uma estrutura rígida que imobiliza a fase líquida em seus interstícios. Daí é feita a remoção do solvente, processo no qual, o líquido remanescente evapora e é removido por difusão do vapor para a superfície (Segal 1991).

Os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de reações de polimerização, sendo que nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre longas cadeias poliméricas.

2.4 Terras Raras

Nos aluminatos de alcalinos terrosos produzidos pelo método sol gel, geralmente utilizam-se dopantes com intuito de criar defeitos do tipo centros luminescentes. Os elementos mais usados são os íons terras raras, por possuírem características bem peculiares (Wiglusz & Grzyb 2013; Roh et al. 2012; Rodrigues et al. 2014).

Os elementos terras raras (TR) formam um grupo especial da tabela periódica composta pelos lantanídeos e dois elementos do grupo IIIB (escândio-Sc e ítrio-Y), que possuem amplas possibilidades de aplicações na indústria, como por exemplo, em metalurgia, vidros, cerâmicas, eletrônica, iluminação, nuclear, química, médica, odontológica e farmacêutica. São também utilizados na tecnologia de polimento e coloração (Blasse, G.; Grabmaier 1994; Rodrigues et al. 2014).

Um sólido cristalino ao ser dopado com metais de transição pode exibir níveis metaestáveis na banda proibida do material, devido a perturbações que estes íons causam na rede, influenciando nas características ópticas tanto da matriz quanto do íon inserido. Os íons terras raras são frequentemente utilizados com esse propósito (Ryu & Bartwal 2013).

Os lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo da subcamada 4f de sua configuração eletrônica, apresentando uma estrutura eletrônica semelhante nas camadas 5d e 6s. Por conta da distribuição eletrônica, alguns deles podem induzir semelhantes propriedades químicas tais como, estados excitados de longa duração, pequenos deslocamentos Stokes (emissão com menor energia que a absorção), bandas estreitas de

absorção e emissão. Os lantanídeos apresentam a seguinte configuração eletrônica típica para os elementos neutros: $1s^2 2s^2 2p^6 \dots 4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ (para $0 \leq n \leq 14$). Na valência 3+ os elétrons das camadas 6s são perdidos, junto com um elétron da camada 5d ou 4f. Sendo assim, aqueles que têm transições intraconfiguracionais, são pouco afetados pelo campo cristalino da matriz, pois as ligações químicas ocorrem nos orbitais 5d e 6s (Blasse, G.; Grabmaier 1994).

O fato da camada 4f ser incompleta na maioria dos íons lantanídeos é responsável pela presença de um grande número de níveis de energia, possibilitando bandas de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta. Essas linhas sugerem que os íons terras raras interagem fracamente com o campo cristalino, de forma que é possível descrever seus níveis de energia usando um modelo de íon livre e a interação com o ambiente entra como uma correção de ordem superior nos estados eletrônicos (M. V. do. S. Rezende, Montes, Valerio & R. a. Jackson 2012).

O íon Eu^{3+} absorve radiação em faixas definidas (transições f-f), que são proibidas pelas regras de seleção espectroscópicas, as quais permitem tão somente aquelas acompanhadas da troca de paridade cujo valor de spin seja o mesmo. Assim, quando a simetria do íon é removida por um campo externo antissimétrico ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições f-f passam a ser permitidas (Cotton 2006).

Em 2007 Peng (Peng & Hong 2007) relatou pela primeira vez a redução de Eu^{3+} para Eu^{2+} no BaAl_2O_4 , quando sintetizado via reação de estado sólido, utilizando atmosfera redutora. A partir desse trabalho, alguns outros surgiram investigando a influência de diferentes atmosferas na redução do íon Eu e suas consequências (Rezende et al. 2015). Esse efeito também foi observado para matriz de SrAl_2O_4 dopada com európio (Montes et al. 2008; Ayvacikli et al. 2011).

Um estudo das publicações no *Science Direct*, hospedeiro de artigos científicos, revela que o íon Eu^{2+} é o mais largamente utilizado como dopante no BaAl_2O_4 , para estudo de propriedades luminescentes, em relação ao Eu^{3+} . A investigação mostrou o uso do Eu^{2+} em oito de doze artigos em 2010, onze de treze em 2011, sete de nove em 2012, seis de sete em 2013 e quatro de cinco em 2014, mostrando assim a subutilização do potencial luminescente do Eu^{3+} .

2.5 Luminescência

Em um sólido cristalino, isolante ou semicondutor, existem duas importantes bandas de energia, a saber, banda de valência e banda de condução. A primeira consiste na última banda de energia totalmente preenchida pelos elétrons em estados ligados na rede e, a banda de condução é a primeira banda de energia com estados disponíveis. A região entre o topo da banda de valência e a região de menor energia da banda de condução é conhecida como energia de gap e representa banda proibida do material (Yukihara & McKeever 2011).

Um material luminescente somente emitirá radiação quando a energia de excitação for absorvida (Gaft et al. 2005). Os fenômenos de absorção da radiação, que envolvem estados eletrônicos são normalmente seguidos por processos de retorno do sistema ao estado fundamental. O elétron excitado devido à radiação incidente, ao retornar ao seu estado inicial pode emitir um fóton característico da diferença de energia entre os níveis. Quando este fóton está na faixa de energia entre o ultravioleta e o infravermelho esse fenômeno é chamado genericamente de luminescência. Outra possibilidade é o retorno não radiativo do elétron ao estado fundamental, cuja energia é utilizada para excitar as vibrações na rede hospedeira. É necessário suprimir este último processo para aumentar a eficiência de um material luminescente (Blasse, G.; Grabmaier 1994).

As emissões estão relacionadas a três processos concorrentes entre si, de acordo com as regras espectroscópicas. Um deles, a fluorescência, está relacionado a transições permitidas pela regra de seleção e, por consequência, esse tipo de emissão tem tempos de decaimento relativamente pequenos, da ordem de dezenas de nanossegundos (Yukihara & McKeever 2011). Já nos outros dois processos, fosforescência e *afterglow*, a duração entre o final da excitação e a completa extinção da luminescência é maior do que na fluorescência. Na fosforescência a transição acontece entre estados de multiplicidade de spin total diferentes, sendo necessária a mudança de estado de spin total no processo, essas transições são conhecidas como proibidas. A emissão no *afterglow* envolve uma etapa na qual a recombinação de portadores que geram a emissão de fótons é retardada devido a presença de armadilhas. A fosforescência pode durar de poucos milissegundos até muitas horas (Rodrigues et al. 2014; Ryu & Bartwal 2013; Stefani et al. 2009). Já o processo de *afterglow* pode demorar de poucos microssegundos até séculos, dependendo do cetro de armadilhamento dos portadores de carga.

Quando expostos a altas doses de radiação, com fótons de energia acima do gap de energia, os materiais cintiladores estão sujeitos a danos criados pela radiação incidente. Normalmente esses danos fazem com que o material mude de coloração apresentando uma região mais escura que geralmente atenuam a intensidade da emissão luminescente. Essa redução na luminescência é comumente atribuída à formação de defeitos do tipo centros de cor que modificam a configuração eletrônica do material influenciando no espectro de absorção, excitação e emissão do mesmo. A presença de centros de armadilhamentos de elétrons/buracos além de diminuir a probabilidade de recombinações, podem gerar bandas de absorção óptica na região de emissão do material. É possível reverter os danos, em alguns casos, com tratamento térmico ou ainda com luz ultravioleta, fornecendo a energia necessária para o desarmadilhamento (Fu et al. 2014).

Outro aspecto importante a ser mencionado é a influência que a rede hospedeira exerce no centro luminescente. Normalmente as propriedades ópticas dependem da rede, pois ela muda diretamente o ambiente eletrônico em volta do centro, tendo assim grande influência na localização dos níveis de energia do íon ativador (Hojin Ryu & Bartwal 2008).

2.6 Cintiladores

Materiais que possuem propriedades luminescentes e conseguem converter radiação ionizante, em emissões no ultravioleta, visível ou infravermelho são chamados de cintiladores (Knoll 2010).

Quando radiação interage com a matéria, esta transfere energia para átomos e moléculas. Essa energia pode ser absorvida e provocar dois principais efeitos. O primeiro é a excitação, na qual elétrons são promovidos a diferentes níveis de energia do material e o segundo efeito é a ionização, que ocorre quando a energia transferida é grande o suficiente para arrancar elétrons de camadas mais internas do átomo ou molécula (Blasse, G.; Grabmaier 1994).

Em um cristal puro a excitação seguida de retorno ao estado fundamental, gera uma emissão de fótons com alta energia em um processo geralmente não luminescente, porque as larguras típicas do *gap* do material são tais que os fótons emitidos não estão entre o ultravioleta ao infravermelho (Knoll 2010).

Com objetivo de aumentar a probabilidade de emissão em comprimento de ondas na faixa do espectro que compreende desde o ultravioleta ao infravermelho, impurezas (conhecidas também como íons ativadores ou dopantes) são adicionadas em pequenas quantidades a cintiladores inorgânicos. Esses íons ativadores criam estados localizados na banda proibida e acabam por modificar a estrutura de bandas do sólido. Como consequência disso, as novas transições eletrônica dão origem a emissões com comprimento de onda entre o ultravioleta e o infravermelho, que servem como base ao processo de cintilação (Blasse, G.; Grabmaier 1994; Knoll 2010).

Um cintilador ideal deve possuir algumas características específicas, porém, é importante salientar que essas devem ser priorizadas de acordo a utilização que se pretende, pois, dificilmente um material exibirá todas as propriedades desejáveis, como, conversão eficiente da energia, proporcionalidade entre energia absorvida e quantidade de fótons gerados, transparência aos fótons gerados, emissão de curta duração, possibilidade de fabricação em diversos formatos e tamanhos de forma a se adequar a diferentes sistemas de detecção (Knoll 2010).

Atualmente os cintiladores são utilizados como sensores primários e sensores de detecção de radiação, sendo aplicados em dispositivos de inspeção industrial, dosimetria, física de altas energias e medicina nuclear (Cherry, S.R.; Sorenson, J.A.; Phelps 2012; Blasse, G.; Grabmaier 1994).

Materiais cintiladores são classificados como orgânicos e inorgânicos. Neste trabalho abordaremos os inorgânicos, que devem apresentar um conjunto de características como, estabilidade química para que possam ser usados em ambientes agressivos sem que se deteriore, resistência mecânica que permita utilização em diversas temperaturas e umidades, resistência a possíveis danos causados pela radiação (Blasse, G.; Grabmaier 1994; Derenzo et al. 2003).

A luminescência em um cintilador pode ser intrínseca ou extrínseca ao material. Geralmente utilizam-se dopantes, que são íons ativadores de luminescência ou que geram defeitos no sólido, para o caso da luminescência extrínseca. Para o caso da luminescência intrínseca, a emissão de luz pode estar relacionada a recombinação entre elétrons e buracos, caracterizada por transições interbanda, transições radiativas entre níveis mais internos do material e a banda de valência, luminescência de éxcitons livres, auto-armadilhados ou armadilhados em defeitos intrínsecos (Blasse, G.; Grabmaier 1994; Derenzo et al. 2003).

Capítulo 3: Metodologia

3.1 Síntese

Nesse trabalho os materiais foram produzidos por duas rotas, sol-gel protéico e sol-gel via PVA, com o intuito de verificar como esse fator influencia nas propriedades ópticas, estruturais e morfológicas. As mesmas proporções e taxas de aquecimento foram utilizadas para dissolver os precursores, que tiveram suas massas medidas, segundo proporção estequiométrica desejada, em balança de precisão digital, Digimed modelo KN500.

Para a síntese do BaAl_2O_4 , puro e dopado com Eu, foram utilizados os seguintes reagentes: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ e $\text{Ba}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$. No processo Sol-Gel proteico foram preparadas separadamente, três soluções dos nitratos de bário, alumínio e európio, (reagente + água de coco), colocadas sob agitação até completa homogeneização. Depois a solução de nitrato de európio foi misturada à solução de nitrato de bário e por fim foi adicionada a solução de nitrato de alumínio. Essa solução resultante foi deixada sob constante agitação a uma temperatura de aproximadamente 60°C por uma hora. Para a metodologia Sol-Gel via PVA, também foram preparadas três soluções separadamente (água destilada + reagente), agitadas até completa homogeneização. As soluções foram misturadas em um recipiente, obedecendo a mesma ordem utilizada no método Sol-Gel proteico. Após completa homogeneização foi adicionado lentamente o álcool polivinílico na proporção de uma parte de PVA para duas partes de água destilada utilizada. Essa solução permaneceu sob constante agitação a 60°C por uma hora.

Após o tempo de uma hora, nas soluções preparadas pelos dois métodos, havia formado uma espécie de gel, que foi levado a uma estufa a aproximadamente 100°C por 24hs para a extração da água. O material sólido retirado da estufa foi moído até se tornar em um pó, do qual, uma pequena parte foi retirada para medidas termogravimétricas e o restante foi submetido à calcinação, de acordo com os resultados de TG/DTA, objetivando fornecer energia para a cristalização do material.

As técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG) permitem determinar as melhores condições de temperatura para o tratamento térmico ao qual a amostra deveria ser submetida para a obtenção do material desejado.

3.2 DTA/TG

No final do Século XIX começaram a serem desenvolvidos os métodos termo-analíticos, que permitiriam o monitoramento de propriedades físicas e/ou químicas de determinadas substâncias ou de seus produtos de reação. Isso pode ser realizado utilizando-se de técnicas de análise térmica em função do tempo ou temperatura submetendo a amostra a uma atmosfera específica e um programa térmico controlado. Existe uma variedade de métodos que se diferem nos programas de temperaturas e pela a propriedade que se quer monitorar. Nesse trabalho foram utilizadas a análise térmica diferencial e análise termogravimétrica (Beninca 2008).

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) é uma técnica que fornece a dependência da massa da amostra com a temperatura e/ou tempo, sendo que a massa é comparada com uma referência inerte sob as mesmas condições durante o programa de aquecimento ou resfriamento a uma taxa constante. A referência é localizada próxima a amostra para garantir que estejam sujeitas as mesmas mudanças de ambiente. Uma termobalança de elevada sensibilidade é utilizada nas medidas de TG, sendo que este instrumento realiza pesagem continuamente enquanto o programa de controle está ativo. Essas balanças são constituídas basicamente de um forno, balança registradora, suporte de amostra com sensor de temperatura, programador da temperatura, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (Beninca 2008). Os principais fenômenos físico-químicos medidos com essa técnica são evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e absorção e dessorção de gás, além disso, das curvas fornecidas por esse arranjo experimental podem ser extraídas informações relativas à composição, estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado (Ionashiro & Giolito 2005).

Na análise térmica diferencial (DTA), uma das técnicas termo analíticas mais usadas, é registrada a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, termicamente estável, medida em função da temperatura do programa térmico (Figura 2). Sob o mesmo ciclo térmico as temperaturas se mantêm iguais até que aconteça algum fenômeno que libera (exotérmico) ou absorva (endotérmico) calor, como por exemplo, fusão, cristalização e combustão (Acchar 2006).

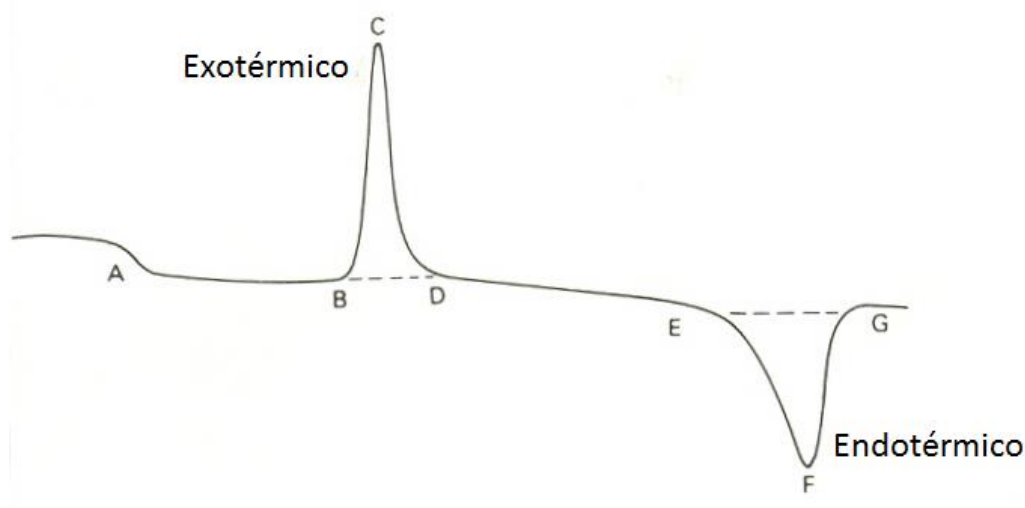


Figura 2. Exemplo de uma curva característica de DTA.

Alguns pontos importantes são destacados na Figura 2, podendo ser observado que, para o pico exotérmico BCD, até atingir o ponto B da curva, o fluxo de calor que atinge os termopares tanto da amostra quanto da referência é igual, sendo $\Delta T=0$. A partir do ponto B, a reação se inicia e a amostra passa a emitir calor para sua vizinhança de modo que o seu termopar registra uma temperatura maior que o da referência. Esta diferença prossegue aumentando até atingir um máximo no ponto C, (Ionashiro & Giolito 2005) e partir daí a emissão começa a diminuir rapidamente de modo que em algum ponto entre C e D a reação termina. Por conta da dificuldade em determinar com exatidão o ponto final da reação, os pontos B e D são adotados como limites inicial e final da reação. Da mesma forma acontece para o pico endotérmico EFG, só que, ao invés da amostra emitir calor, ela absorve.

As medidas de DTA/TG foram realizadas usando um equipamento modelo SDT 2960 da TA *instruments*, num intervalo de 25° à 1200°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em uma atmosfera de ar sintético com fluxo de 100ml/min.

3.3 DRX

Raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos na faixa de angströms. Viajam na velocidade da luz, no vácuo, em linha reta e dependendo do seu comprimento de onda, os fótons tem energia suficiente para atravessar sólidos de diferentes espessuras, a depender da

composição química do sólido. Sua descoberta é atribuída à Röntgen (Graef & McHenry 2012).

O uso de raios X na cristalografia iniciou-se com Laue em 1912, quando este cientista estudava aspectos de propagação da luz. Ele se interessou pelo modelo teórico para os cristais que estava sendo desenvolvido pelo estudante de doutorado P. P. Ewald, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Laue sabia, a partir dos experimentos de Röntgen, que o comprimento de onda dos raios X era dessa mesma ordem, logo haveria possibilidade de utilizar um cristal para realizar difração de raios X (Cullity 1956).

O comprimento de onda de raios X mais usado em cristalografia é na faixa de aproximadamente 0,5 e 2,5 Angstrons, na mesma ordem de magnitude das distâncias interatômicas observadas em sistemas cristalinos orgânicos e inorgânicos.

Apesar das descobertas feitas por Röntgen, só 17 anos depois W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg formularam uma relação deduzindo em termos de camadas ou planos de átomos que se comportam como planos refletindo, nos quais o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, sendo que as emissões são mais intensas quando o caminho entre as reflexões de planos sucessivos em uma família é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Essa teoria pode ser descrita por uma expressão simples, que é conhecida como lei de Bragg (Will 2006; Christopher 2009).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda, d o espaçamento entre os planos da estrutura cristalina, θ o Ângulo de Bragg, dado pela metade do ângulo entre o feixe incidente e o refletido.

A distância d que separa os planos em um sólido cristalino pode ser vista no esquema (Figura 3) representando a interação de um feixe com um sólido cristalino. Tais planos são caracterizados pelos índices de Miller e representados por três números inteiros hkl .

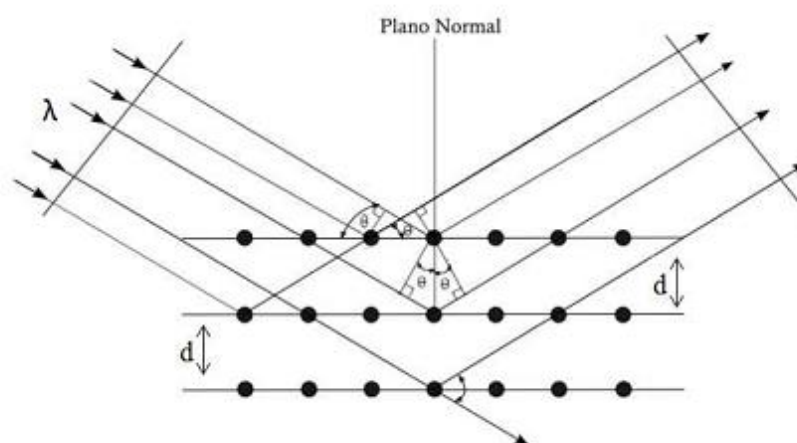


Figura 3. Representação geométrica dos feixes de raios X incidentes e difratados por planos atômicos em um cristal.

Um padrão de difração do pó de um material cristalino é normalmente composto por um conjunto de picos de reflexão individual, no qual cada um deles está associado a uma família de planos cristalinos, via lei de Bragg e tem características próprias e “independentes”, ou seja, os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão de difração por ela gerado. A partir dos picos de difração é possível identificar o composto cristalino, bem como a distância interplanar referente a cada pico, ou ainda obter alguns dados baseando-se na intensidade, posição, largura e a área integrada dos picos, que podem fornecer informações importantes sobre cristalinidade, distribuição dos átomos, estado de deformação da rede, tamanho aparente de cristalito (Brundle et al. 1992).

As medidas de difração por raios X foram realizadas com as amostras na forma de pó no MultiLab-UFS em aparelho Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC, no modo de varredura contínua, à temperatura ambiente, usando radiação Co ($\lambda=1,789010 \text{ \AA}$), operando no regime 40 KV/40 mA, num intervalo, 2θ , de 10° a 60° .

Os padrões de difração de diferentes compostos que eventualmente poderiam estar presentes nas amostras foram obtidos do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), disponível para acesso *on-line* do Portal da Pesquisa, assinado pela CAPES.

3.4 Refinamento Rietveld

O método Rietveld, desenvolvido por Hugo Rietveld, foi primeiro divulgado pela primeira vez em 1966 em Moscow, não tendo recebido muita atenção até a implementação do método ser divulgada em 1969. Até 1977 o método apenas podia ser usado para difração de nêutrons, e a partir daí, com algumas adaptações, abriu-se a possibilidade para aplicação do método também a difração de raios-X. As curvas obtidas nas medidas de difração de raios-X são constituídas de picos de difração em posições angulares. Características desses picos, como posição angular, intensidade e largura podem ser utilizadas para identificação da estrutura do material.

Através do método de Rietveld é possível obter posições dos átomos na rede, números de ocupação, estimar tamanho de grão da amostra, quantificar fases e determinar parâmetros de rede.

Este método, (Método Rietveld) consiste no ajuste de parâmetros estruturais, comparando um material que se quer investigar com dados estruturais de um padrão fornecido, refinando os perfis, teóricos em relação aos dados experimentais, até que a relação entre os parâmetros esteja dentro de um intervalo de valores aceitáveis. Para isto, utiliza-se o método dos mínimos quadrados, que realiza diversas iterações, minimizando a diferença entre os padrões de difração.

Alguns programas computacionais para refinamento de estruturas foram desenvolvidos utilizando o método Rietveld. Entre eles, o *Fullprof*, desenvolvido na França, é atualmente um dos mais utilizados no meio científico e foi escolhido para os refinamentos apresentados nesse trabalho. Algumas das principais vantagens obtidas com a utilização deste programa são listadas abaixo:

- a) Possibilidade de escolha entre várias funções de linha (Gaussiana, Lorentziana, pseudo-Voigt, entre outras);
- b) O programa é aplicável tanto a dados difratados por nêutron como também por raios-X;
- c) A linha de base experimental do difratograma pode ser refinado com um polinômio até grau 5 ou interpolado com pontos manualmente;
- d) Até 8 fases podem ser refinadas simultaneamente;
- e) Possibilidade de uso de duas funções de orientação preferencial;

- f) O programa gera uma lista dos picos difratados com os valores de hkl, 2θ, intensidade integral calculada e observada, largura a meia altura e erro;
- g) Análise quantitativa;

A avaliação do refinamento realizado se utiliza de fatores de qualidade de ajuste. Os parâmetros de confiabilidade mais usuais são: R_B , R_{wp} e R_e .

R_B ou fator de Bragg está relacionado à qualidade do modelo refinado, e pode ser expresso matematicamente como mostra a equação (1):

$$R_B = \frac{\sum_k |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum_k |I_k(obs)|} \quad (3.2)$$

Essa equação contém as intensidades integradas, observadas e calculadas, correspondente à k-ésima reflexão.

R_{wp} é o fator de perfil ponderado (2), que está relacionado ao peso estatístico (w) observado no ponto 2θ. R_{wp} pode ser expresso como:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_k w_k |I_k(obs) - I_k(calc)|^2}{\sum_k w_k |I_k(obs)|^2} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

Um alto grau de qualidade é atingido quando o quadrado da diferença entre os índices converge para pequenos valores percentuais.

R_e equivale ao valor mínimo de R_{wp} , significando, em termos físicos, o número de graus de liberdade sobre o total somado dos pontos. R_e pode ser expresso como na equação (3):

$$R_e = \left[\frac{(N-P)}{\sum_k w_k |I_k(obs)|} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

R_e leva em conta o número de parâmetros ajustados ‘P’, o número de pontos observados ‘N’, soma do peso estatístico e das intensidades observadas.

O melhor ajuste é obtido por meio de iterações que visam a minimização, por meio do método dos mínimos quadrados, de uma função S_{GoF} (4) que corresponde à soma sobre a

totalidade de pontos contidos no padrão de difração, como também, a diferença entre intensidades calculadas e observadas.

$$S_{GoF} = \sum_k^N w_k (I_k(obs) - I_k(calc))^2 \quad (3.5)$$

A função S_{GoF} tem dependência com o número de pontos do difratograma, com o peso estatístico associado a cada ponto medido e com as intensidade calculadas e observadas (Santos 2009).

3.5 Equação de Scherrer

A equação de Scherrer foi publicada em 1918, e tem seu nome devido a Paul Scherrer. Essa equação relaciona a largura dos picos do padrão de difração de um cristal com o tamanho médio dos cristalitos, ou seja, a partir de informação da largura a meia altura obtida de um difratograma é possível, utilizando a equação de Scherrer (Equação 5), determinar o tamanho médio dos cristalitos que compõem o material.

A equação de Scherrer pode ser expressa como:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.6)$$

Na qual, D representa o tamanho médio dos cristalitos que varia em função do comprimento de onda da radiação incidente λ , do ângulo de Bragg θ , do fator de forma adimensional k (tomado usualmente com 0,89) e, do parâmetro β que representa a largura a meia altura depois de descontado o alargamento instrumental (Morato & Rives 2017). Esse desconto é realizado por meio de uma medida referência (difração realizada em material cujos efeitos de deformação estrutural e tamanho não causam mudanças relevantes) (Pecharsky, V.K., Zavaliy 2009), a partir da qual, pode-se separar a contribuição do alargamento instrumental, utilizando a expressão (6).

$$\beta = (\beta_{exp}^2 + \beta_{inst.}^2)^{1/2} \quad (6)$$

A amostra de referência utilizada para determinação do alargamento instrumental para este trabalho foi o óxido de silício.

3.6 Fotoluminescência (PL)

Essa técnica de espectroscopia eletrônica utiliza fótons compreendidos na faixa de radiação eletromagnética entre o ultravioleta próximo e o infravermelho próximo para excitar partículas de uma determinada substância. Assim, um material ganha energia absorvendo luz em algum comprimento de onda, promovendo um elétron de um nível de energia mais baixo para um mais alto, ou seja, um elétron faz uma transição do estado fundamental para um estado excitado do átomo, molécula ou da banda de valência para a banda de condução de um cristal semiconductor ou isolante.

A partir da resposta luminescente de um material, devido à irradiação, é possível obter informações sobre a estrutura do composto, como distribuição dos níveis de energia responsáveis pela luminescência, energia do *band gap*, energia dos níveis de éxciton, presença de defeitos, etc. Em muitos casos, a fotoluminescência pode ser associada a outras técnicas para confirmação de resultados e para fornecer informações mais específicas.

Para realizar as medidas de fotoluminescência na região do UV-VIS foram utilizados dois equipamentos, um espectrofluorímetro ISS PC1 e um espectrofluorímetro ISS Chronos-BH.

O PC1 possui uma lâmpada de Xenônio de 300 W acoplada a um monocromador, fenda de 1 mm e um espectrômetro HR2000 da Ocean Optics com fenda de 25 μm que converte o sinal captado em pulso elétrico que é processado pelo computador e mostrado numa interface gráfica. O espectrofluorímetro é um aparelho que possui uma fonte de excitação e um conjunto de monocromadores que permitem a seleção do comprimento de onda escolhido para excitar a amostra. Primeiramente o espectrofluorímetro foi calibrado e a partir daí iniciou-se as medidas variando o comprimento de onda de excitação até encontrar o mais eficiente para emissão do material.

Já o espectrofluorímetro ISS Chronos utiliza sistema de LED's para excitação das amostras e, neste trabalho, um LED de 265nm com 200 kHz e potência de 30–70 mW, possuindo largura de pulso entre 80–100 ps foi acoplado com esse objetivo. Neste equipamento, um monocromador com resolução de 4nm é utilizado para monitorar as

emissões nos comprimentos de onda selecionados. O sinal emitido pelos materiais foi detectado por uma fotomultiplicadora PMC-100-4 Becker & Hickl GmbH que possui resolução de 70ps.

3.6 Radioluminescência (RL)

Essa técnica consiste em promover a emissão de luz por materiais que estão sob estímulo de fontes de altas energias como partículas α , β e raios X e γ , sendo que, os compostos que apresentam essa propriedade são chamados de radioluminescentes e entre eles estão os cintiladores.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, captando os espectros de emissão em função da dose de radiação a que a amostra era submetida utilizando como fonte de radiação o difratômetro Rigaku Ultima RINT 2000PC, cujo ângulo de incidência do tubo em relação a amostra foi otimizado para uma maior eficiência de detecção do sinal medido e fixado em 90° [Figura 4].

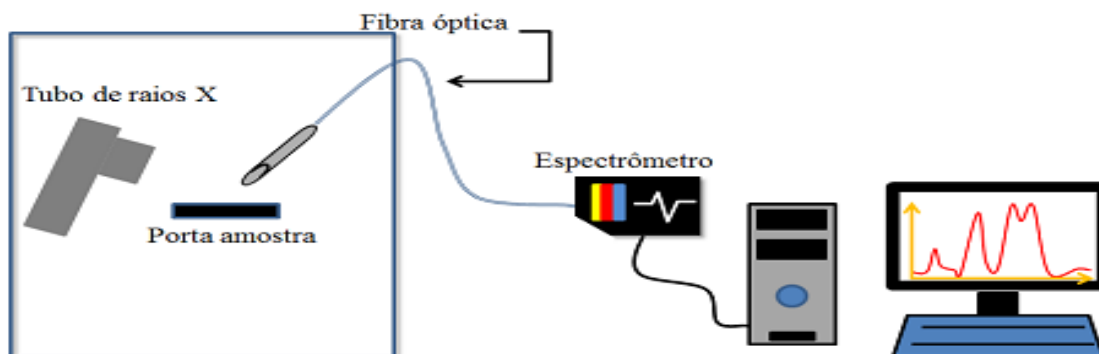


Figura 4. Esquema da montagem para medição de radioluminescência [Andrade, 2012].

Nessa técnica utilizou-se, para a obtenção do espectro emitido, uma fibra óptica ajustada próxima à amostra e acoplada a um espectrômetro HR 2000 da Ocean Optics, que possui um detector *CCD* com 2048 linhas, que possibilita a medição de um espectro de emissão completo entre 200 e 1100 nm, em tempos bem curtos. No caso das medidas de RL usamos 3s para o tempo de integração do sinal do espectrômetro.

3.7 XANES

Ultimamente a espectroscopia de absorção de raios-X tem sido muito utilizada, constituindo uma poderosa ferramenta de pesquisa. A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) permite obter informações estruturais sobre os materiais, pois neste tipo de espectroscopia, interações de fótons com a matéria são estudadas por meio de fotoabsorção. Na região que se estende até 50 eV acima da borda de absorção do material, conhecida como XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy) pode-se obter informações sobre o ambiente em que o íon absorvedor se encontra em um material, como também, o estado de oxidação de íons, pois mudanças na distribuição de cargas deslocam a posição da linha branca (aumento abrupto da absorção dos fótons de raios-X) do material. Essa região apresenta intensas e estreitas variações da absorção, e o fotoelétron possui baixa energia cinética e um grande livre caminho médio, o que favorece a ocorrência de múltiplos espalhamentos (Mihelic 2002).

Radiação incidente é absorvida por um material, quando a energia de excitação é capaz de “arrancar” elétrons dos níveis mais internos e promovê-lo a região do *continuum*, deixando buracos nos níveis de caroço dos quais o elétron foi retirado. A partir daí podem ocorrer alguns processos: 1) Elétrons de níveis de maior energia ocupam o buraco deixado e emite raios-x característicos à diferença de energia entre os níveis (Fluorescência de raios-X); 2) Elétrons de níveis mais externos podem ocupar os buracos deixados e a diferença de energia ser absorvida por outros elétrons promovendo-os ao *continuum* num processo não radiativo (Koningsberger, D. C., Prins 1988).

Para realização das medidas foi necessário a adaptação de uma câmara escura para impedir a contaminação na detecção da luz emitida pelas amostras, cuja detecção da luminescência integral em função da energia de excitação foi capturada por uma fotomultiplicadora. As medidas foram realizadas nos modos de transmissão e fluorescência de raios-X, à temperatura ambiente, com energia de excitação na borda L_{III} do európio para todas as amostras.

Neste trabalho, as medidas de absorção de raios-X foram realizadas na linha de luz XAF2 – Proposta XAFS2 - 20150272 - do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), na cidade de Campinas-SP.

Capítulo 4: Resultados

4.1 Introdução

Neste trabalho, inicialmente, foram estudados alguns métodos de produção de pós cerâmicos, especificamente aluminatos. Dentre esses métodos destaca-se o método sol-gel protéico e sol-gel via PVA, utilizados para síntese dos materiais nesta pesquisa e, cujos resultados da síntese estão apresentados na parte inicial deste capítulo. As amostras produzidas neste trabalho foram caracterizadas por uma série de técnicas, objetivando a compreensão do comportamento dos materiais, baseando-se em suas propriedades.

Os resultados estão divididos em seções, nas quais são apresentados os resultados obtidos a partir das medidas, juntamente com as evidências que surgiram das análises realizadas. A partir daí são expostos argumentos e hipóteses que embasam a discussão dos resultados e, que levarão às principais conclusões desse trabalho.

4.2 Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas (DTA/TG)

Como o intuito inicial deste trabalho era produzir os materiais cerâmicos, os primeiros estudos foram realizados na direção de determinar quais as melhores condições (temperatura e tempo) de síntese para a formação da fase desejada.

Análises Térmica diferencial e Análise Termogravimétrica foram realizadas para os xerogéis preparados a partir dos nitratos de bário e alumínio, como descrito no Capítulo 3 deste texto.

A Figura 5 mostra os resultados obtidos a partir das medidas de análise térmica para as amostras preparadas pelo método Sol-Gel assistido por PVA. Na curva que representa a termogravimentria é possível observar um decréscimo acentuado da massa na região compreendida entre a temperatura ambiente e 180°C, que pode está associado à eliminação de água adsorvida pela amostra e também ao início da eliminação da matéria orgânica.

Ainda na análise termogravimétrica, pode-se perceber que até 500°C a amostra sofre uma redução de aproximadamente 60% de massa inicial, devido além da perda de água, à queima de matéria orgânica e dos grupos nitratos provenientes dos reagentes de partida. A partir desse ponto a massa se mantém quase constante, com pequenas variações.

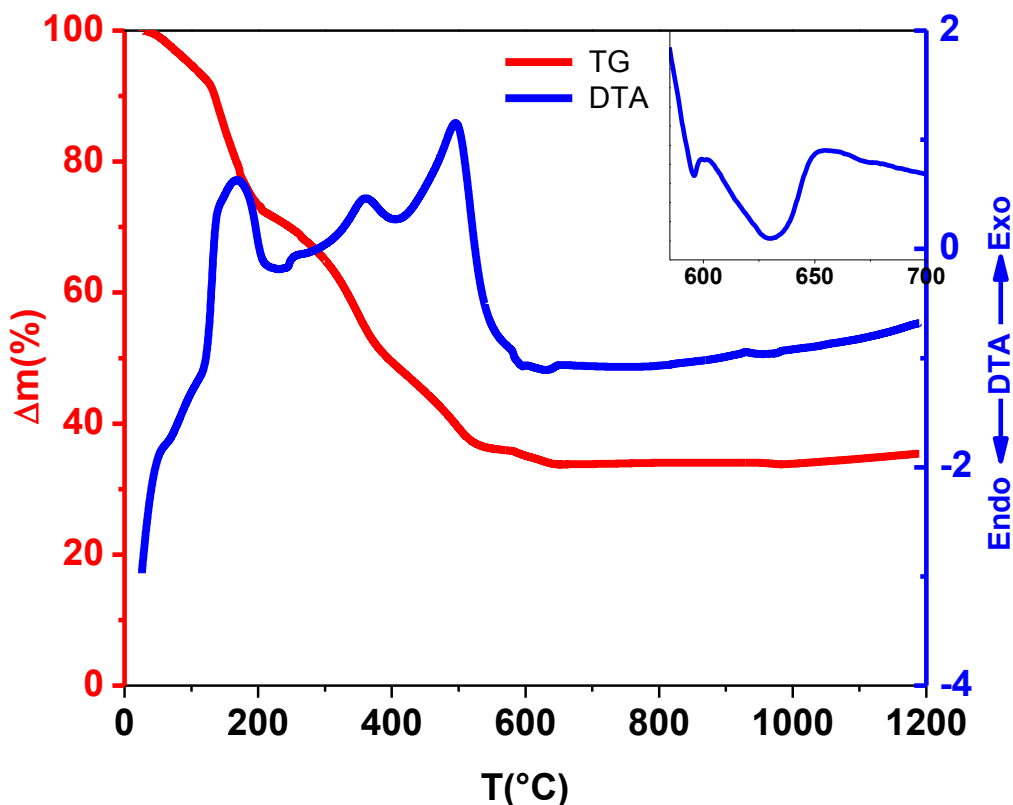


Figura 5- DTA/TG do xerogel de BaAl_2O_4 produzido via PVA. No detalhe, pequena variação exotérmica em aproximadamente 600 °C.

A curva da análise térmica diferencial, que representa os eventos térmicos que ocorrem em toda faixa de temperatura abordada mostra um maior pico exotérmico em aproximadamente 500 °C, atribuído à queima dos nitratos presentes no material. Nas regiões próximas a 600 °C é possível observar uma pequena variação exotérmica que, até então não havia sido relatada na literatura e, possivelmente está relacionada à um evento de cristalização (ver detalhe na Figura 5- DTA/TG do xerogel de BaAl_2O_4 produzido via PVA. No detalhe, pequena variação exotérmica em aproximadamente 600 °C.). Aproximadamente entre 900 e 1000 °C há também uma pequena variação exotérmica, à qual a literatura atribui a formação do material (M. V. D. S. Rezende et al. 2012). Este último processo térmico pode ser melhor observado na curva da derivada da perda de massa, DTG, em comparação com a DTA, mostrado na Figura 6. O pico exotérmico é acompanhado por um processo que diminui a massa da amostra para em seguida passar a aumentar.

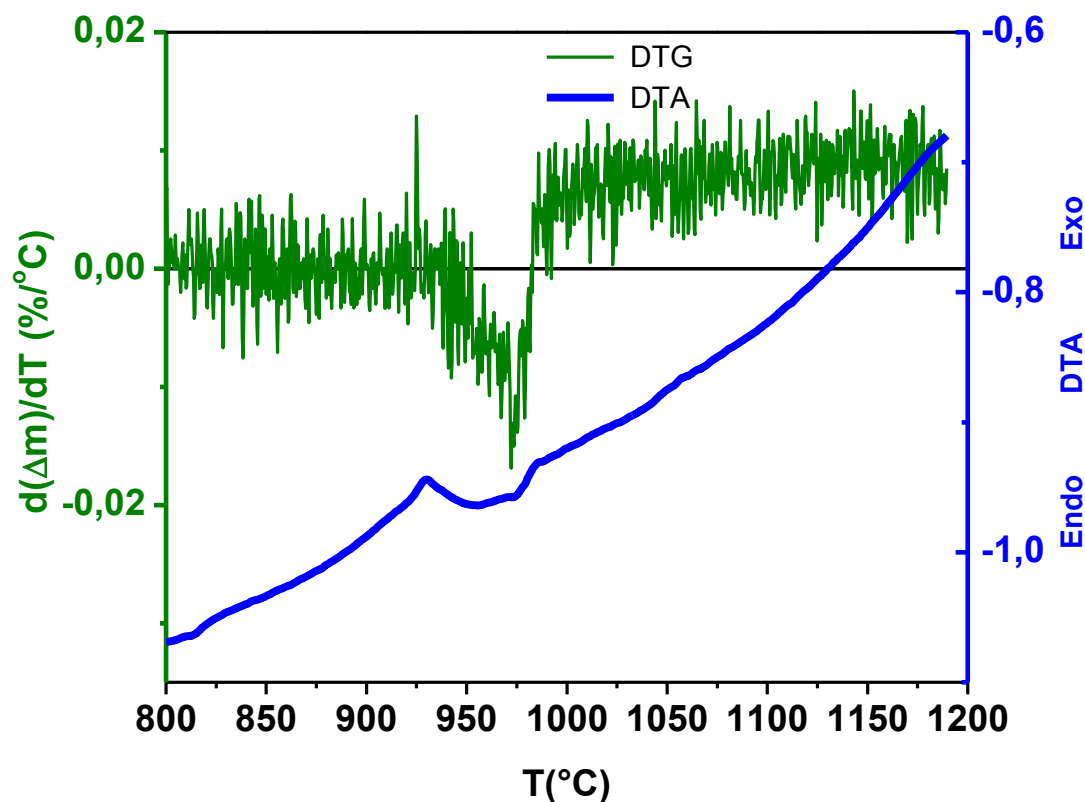


Figura 6 - DTA e DTG do xerogel precursor usado na síntese do BaAl_2O_4 via PVA.

Para os xerogéis dos aluminatos de bário produzidos via água de coco, não realizamos medidas de DTA/TG, porque existe resultados anteriores do grupo já publicados em relação a esta rota usada exatamente na produção do BaAl_2O_4 (M. V. D. S. Rezende et al. 2012). Os resultados de análises térmicas, reproduzidos na Figura 7, apresentam, na curva associada ao DTA, na região próxima a 600 $^{\circ}\text{C}$, (destacada na Figura 7) uma pequena variação exotérmica que pode estar associada à um evento similar de cristalização também observado no caso do xerogel preparado para a síntese via PVA.

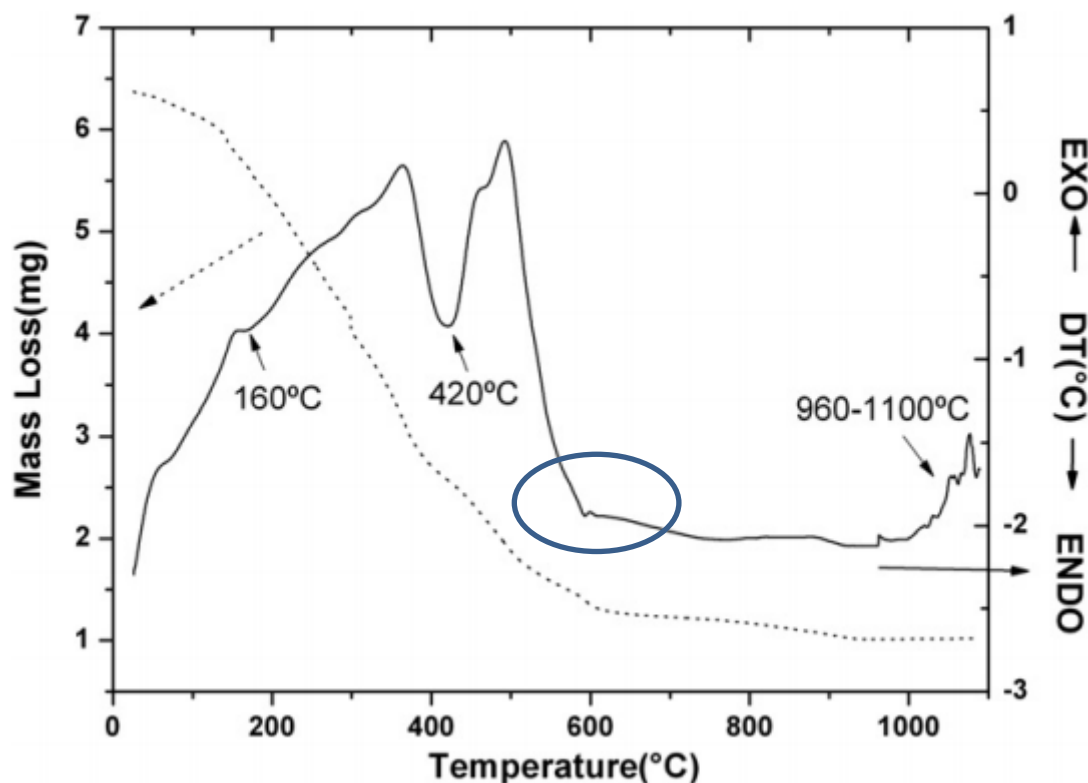


Figura 7 - DTA/TG para o xerogel do aluminato de bário produzido pela rota Sol-Gel assistida por água de coco. (M. V. D. S. Rezende et al. 2012).

A observação de um evento térmico em torno de 600 °C abriu a possibilidade de adotar essa temperatura como ponto de estudo, a fim de entender o fenômeno exotérmico nessa região. É importante ressaltar a relevância desta observação, visto que, na literatura não são encontrados trabalhos que atribuam eventos térmicos a 600 °C ao início da cristalização do BaAl_2O_4 .

4.1 Síntese dos pós

Amostras puras (BaAl_2O_4) e dopadas ($\text{Ba}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{Al}_2\text{O}_4$) foram produzidas, pelas rotas sol gel proteico e sol gel via PVA. Os materiais foram sintetizados em algumas temperaturas, escolhidas com base nos resultados das análises térmicas. Ao passo que o efeito do tempo de calcinação foi estudado para amostras calcinadas à 600 °C pois não havia referências na literatura. Já os tempos de calcinação para amostras produzidas à 1100 e 1200 °C foram baseados em informações disponíveis em publicações científicas, tratando deste e de outros aluminatos, produzidos por rotas semelhantes. Foram adotadas temperaturas de 1100 °C e

1200 °C devido a essas serem as temperaturas mais largamente utilizadas nos métodos convencionais, o que no permitiria fazer comparações com os resultados já publicados em diversos trabalhos na literatura.

Para amostras calcinadas a 600° C a rampa de aquecimento elevava a temperatura da temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de 10°/min e, ao atingir essa temperatura permanecia no patamar pelo tempo determinado. Terminado o tempo de patamar, o aquecimento era desligado e o forno era deixado a resfriar naturalmente. Já para amostras calcinadas a 1100 e 1200 °C a rampa de aquecimento foi dividida da seguinte forma: a temperatura aumentava até 600 °C a uma taxa de 10 °/min e nesta temperatura permanecia por 30 minutos. A partir daí, voltava a aquecer até a temperatura de calcinação desejada, permanecendo até completar o tempo de patamar escolhido. O resfriamento se dava de forma semelhante ao descrito para amostras calcinadas a 600 °C.

Os pós sintetizados apresentam características como baixa ou nenhuma higroscopicidade e coloração branca, indicando a eliminação da matéria orgânica, mesmo para as amostras sintetizadas a temperatura de 600°C.

4.3 Difração de Raios X (DRX)

O estudo estrutural sobre a evolução das fases cristalinas durante as etapas de síntese foi realizado através da difratometria de raios X [Figura 8]. Inicialmente, as análises foram realizadas para as amostras sintetizadas a 600°C e 1200°C, produzidas via rota Sol-Gel proteico e pela rota Sol-Gel via PVA. Estas medidas possibilitaram investigar a influência dos agentes complexantes, do tempo e temperaturas de calcinação utilizadas no processo de de síntese e o efeito destes parâmetros na obtenção da fase cristalina do BaAl₂O₄. Foram produzidas várias amostras sob as mesmas condições, com o intuito de verificar a reprodutibilidade do método.

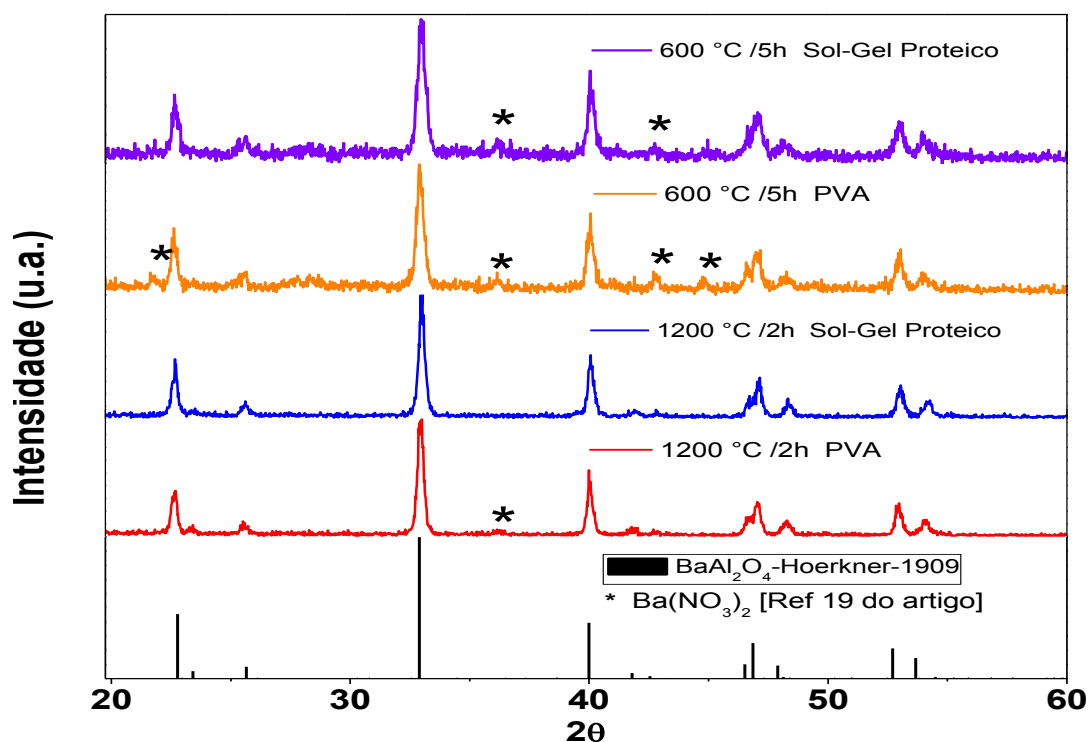


Figura 8- Difratometrias dos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ produzidos pela rota sol gel via água de coco e PVA e calcinados a 600 e a 1200°C.

Para as amostras sintetizadas a 600°C por 5h, tanto as produzidas via água de coco quanto via PVA, é possível observar a formação majoritária da estrutura ferroelétrica da fase hexagonal do BaAl_2O_4 . Picos pouco intensos, não pertencentes a fase desejada, também foram observados nas curvas de difração de raios X dessas amostras e identificados como sendo a fase $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Nowotny & Heger 1983), como indicado na Figura 8.

Nas amostras sintetizadas a 1200°C, os picos foram indexados de acordo com o padrão obtido a partir do banco de dados cristalográficos para a estequiometria 1:2:4 do aluminato de bário. É possível afirmar, com base no difratograma, que a fase BaAl_2O_4 foi majoritária para as amostras produzidas a 1200°C/2h e, portanto, obtida com sucesso.

O aparecimento de fases indesejáveis, vistos nos difratogramas, podem estar relacionado a possíveis degradações de algum reagente de partida no processo de aquecimento, causando certa desproporção nas quantidades dos reagentes. No caso específico das amostras preparadas via Sol-Gel Proteico, a água de coco pode adicionar metais não contabilizados à reação, podendo afetar a proporção estequiométrica idealizada.

Ainda dos difratogramas foi observado que as larguras dos picos principais oscilam em torno de diferentes valores, ou seja, apresentam diferentes larguras à meia altura, sendo que,

os picos principais das amostras calcinadas a 600 °C se apresentam mais largos que os das amostras calcinadas à 1200 °C. Esses dados indicam que as amostras calcinadas em menor temperatura apresentam menor tamanho de cristalitos, se comparados às amostras calcinadas a 1200 °C.

Para investigar o tamanho médio dos cristalitos presentes nos materiais, os difratogramas foram submetidos a mais uma análise. Esse resultado é obtido por via da equação de Scherrer (Scherrer 1912), como exposto no Capítulo 3 desta tese.

Após descontado o alargamento instrumental foram encontrados tamanhos médios de partículas, para amostras produzidas via PVA, de 26 nm para amostras calcinadas a 600 °C e 33 nm para as calcinadas a 1200 °C. Este resultado indica que o tratamento térmico em baixas temperaturas pode levar a formação de menores cristalitos ou maiores deformações na estrutura induzidas pela temperatura, como ocorre para o ZnO (Belkhalifa et al. 2016) e para CoAl₂O₄ (Salem 2014).

O maior background nas curvas de difração das amostras tratadas termicamente a 600 °C, indica, possivelmente, uma maior quantidade de material amorfo, corroborando Wiglusz que relatou, para o aluminato de bário, o aumento da cristalinidade com a temperatura (WIGLUSZ, et al., 2013). No entanto, essa afirmação apenas poderia ser feita a partir dos difratogramas, se tivéssemos garantido que os raios-x incidentes nas amostras atingissem a mesma quantidade de material.

Com objetivo de comprovar que a formação da fase se dá a partir da temperatura de 600 °C, como sugerido pelas análises térmicas, foram sintetizadas amostras com temperaturas de 300, 400 e 500 °C, ambas por 5h. As curvas de difração (Figura 9) das amostras tratadas termicamente com temperaturas abaixo de 600 °C são compostas de picos de fases individuais relacionadas aos reagentes de partida utilizados na síntese.

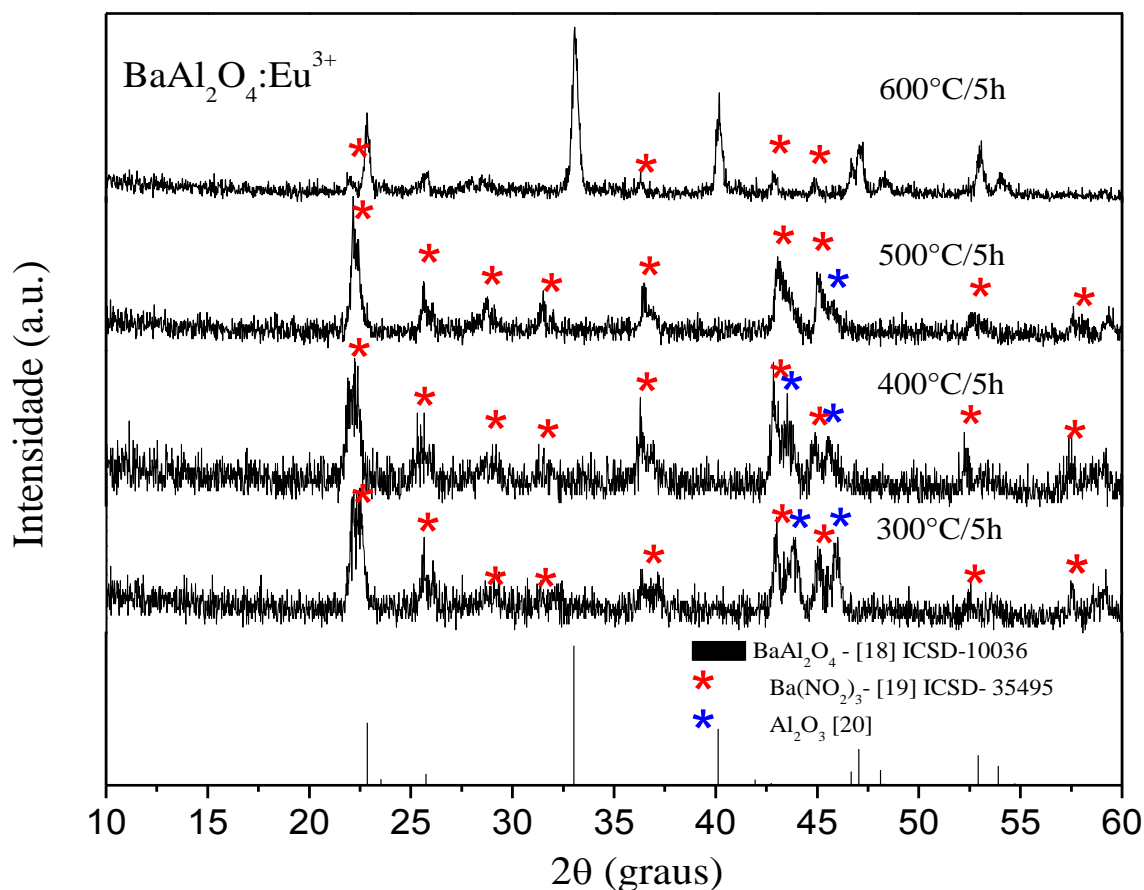


Figura 9 - DRX dos materiais calcinados em temperaturas menores que 600°C.

Como é possível observar na Figura 9, só amostras calcinadas a partir de 600 °C apresentam certa correspondência com o padrão de aluminato de bário na estequiometria 1:2:4. Amostras sintetizadas à temperatura mais baixa mostram picos do padrão de difração do precursor $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e da fase Al_2O_3 formada durante a síntese. Esse resultado confirma a suspeita da existência de um evento de cristalização próximo à temperatura de 600 °C.

Para estimar a porcentagem da fase indesejada nas amostras foram realizados refinamentos a partir dos padrões de difração. A Figura 10 mostra o resultado do refinamento Rietveld para amostras sintetizadas a 600 °C/5h, 1200 °C/2h e 1200 °C/5h, cujos resultados dos principais parâmetros ajustados são apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 2 - Parâmetros do refinamento Rietveld para amostras de Ba_{0.97}Eu_{0.03}Al₂O₄ calcinadas a 600 °C/5h, 1200 °C/5h e 1200°C/2h.

Sample	BaAl ₂ O ₄ (%)	Ba(NO ₃) ₂ (%)	R _{Bragg}	S _{GoF}
Ba _{0.97} Eu _{0.03} Al ₂ O ₄ /600°C/5h	95.2	4.8	2.37	2.15
Ba _{0.97} Eu _{0.03} Al ₂ O ₄ /1200°C/5h	100	--	2.21	1.81
Ba _{0.97} Eu _{0.03} Al ₂ O ₄ /1200°C/2h	100	--	2.57	2.28

Para a amostra calcinada em 600 °C/5h foi identificada a presença de Ba(NO₃)₂, como fase secundária e quantificada em menos de 5%. Para amostras calcinadas a 1200 °C/2 e 5h, nenhuma fase secundária foi identificada.

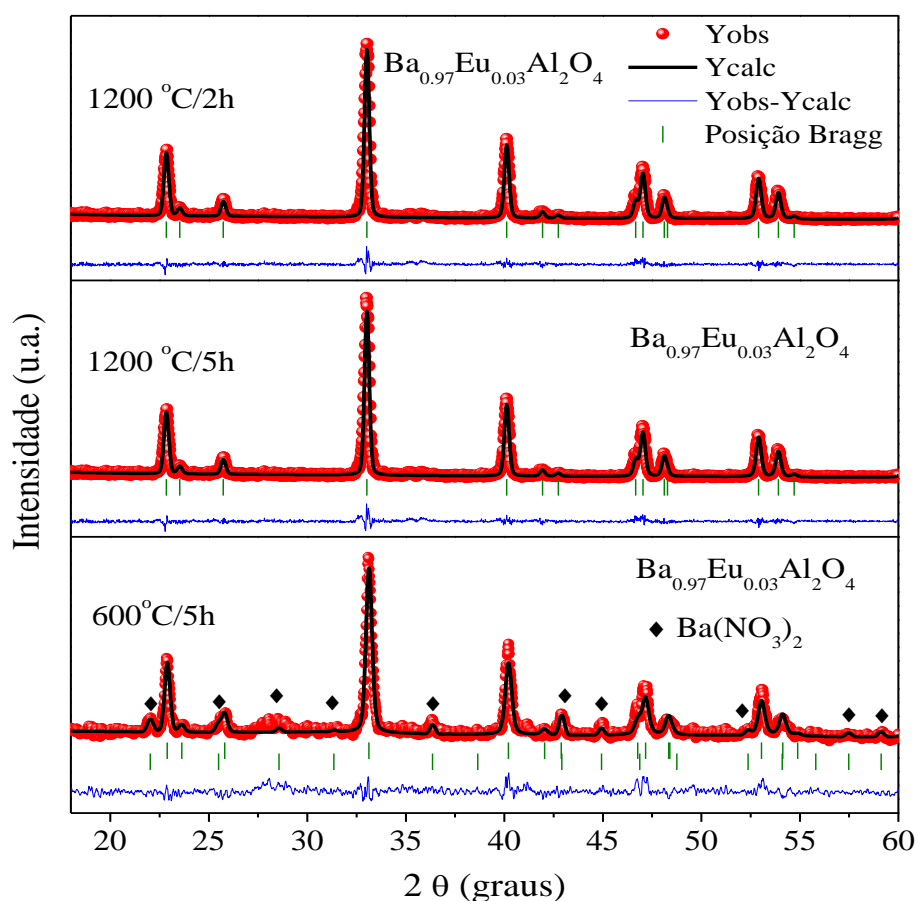


Figura 10 – Refinamento Rietveld para as amostras sintetizadas a 600 °C/5h, 1200 °C/2h e 1200°C/5h.

Objetivando uma melhor compreensão da influência do tempo de tratamento térmico a que as amostras são submetidas, foram produzidas amostras com diferentes tempos de

calcinação. Foram utilizados diferentes programas de aquecimento, com temperaturas de calcinação de 600 °C por 5, 10, 12 e 15 horas e 1100 °C, com tempos de 3, 5, 7 e 10 horas. Essas medidas foram realizadas com intuito de investigar a influência do tempo de calcinação nas propriedades óticas dos materiais, que por sua vez, pode ser compreendida como consequência do processo de formação do material em questão. Diferente quantidade de energia fornecida pode influenciar no tamanho das partículas, nas proporções em que os defeitos aparecem e no grau de cristalinidade e, tais fatores por sua vez, podem afetar as probabilidades das transições eletrônicas que geram luminescência.

A Figura 11 apresenta os padrões de difração das amostras calcinadas a 600 °C por diferentes tempos. É possível observar que a fase desejada do aluminato de bário formou-se em todos os casos, apresentando apenas pequenas diferenças no background das curvas, indicando diferentes níveis de cristalinidade das amostras e, para amostras calcinadas a 600 °C/5h há a presença da fase $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ como já mostrado nessa seção.

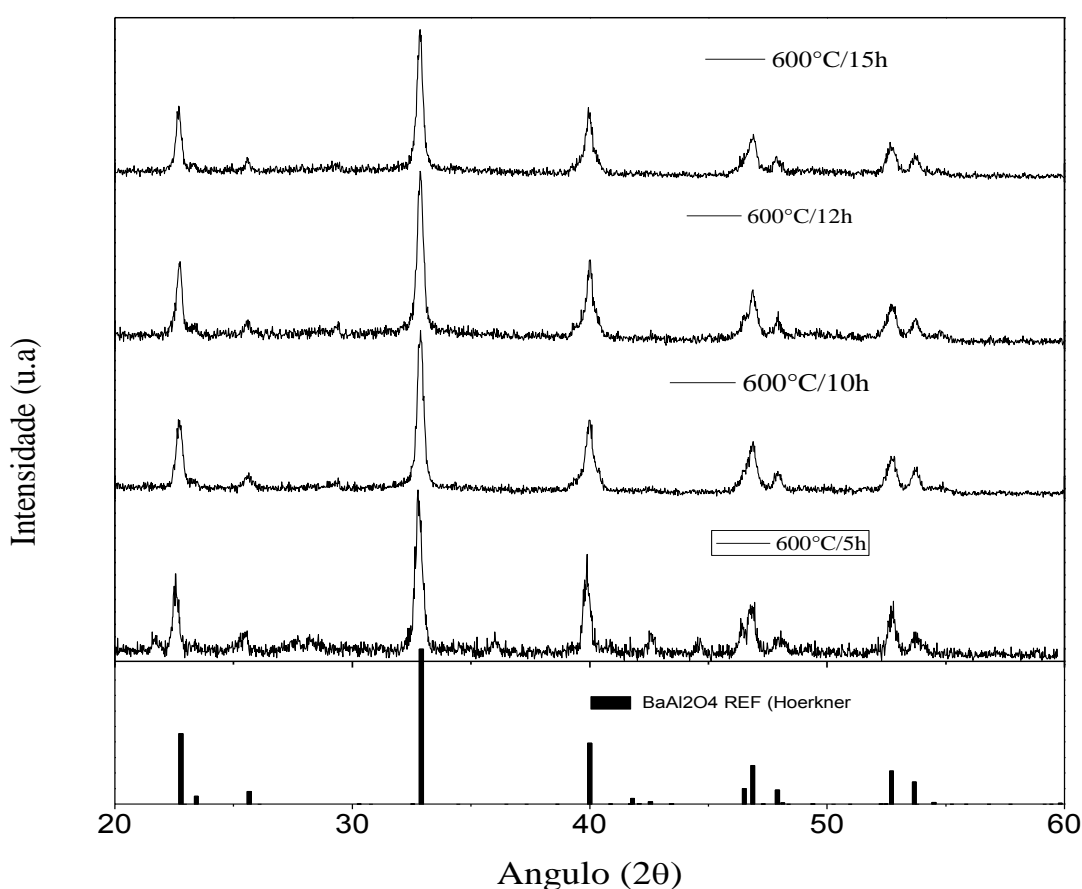


Figura 11 – Difração de raios-X para amostras calcinadas a 600 °C por tempos diferentes.

Na Figura 12 estão apresentadas as curvas de difração de raios X para amostras calcinadas a 1100°C por diferentes tempos.

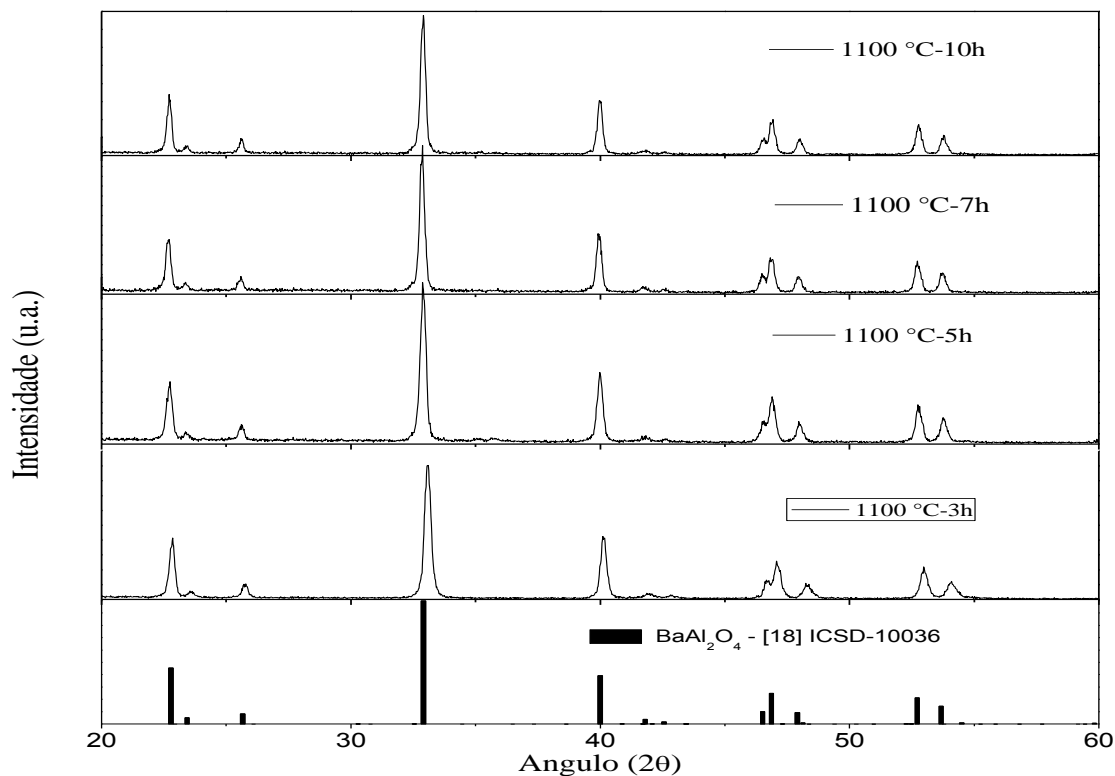


Figura 12 - DRX de amostras calcinadas a 1100 °C com diferentes tempos de calcinação.

Para as amostras sintetizadas a 1100 °C por 3, 5, 7 e 10 horas, os padrões de difração não apresentam diferenças significativas indicando a formação da fase desejada do aluminato de bário.

4.4 Fotoluminescência (PL)

Com o intuito de estudar as transições eletrônicas, assim como a influência das diferentes condições de síntese nas propriedades ópticas do BaAl₂O₄ dopado com Eu³⁺, medidas de espectroscopia de emissão foram realizadas para todas as amostras de interesse. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

A investigação inicial consistiu em verificar como o material respondia opticamente a diferentes estímulos luminosos. Assim, cada uma das amostras foi submetida à excitação por diferentes comprimentos de onda (Figura 13), varrendo intervalo de 190nm até 280 nm, variando de 10 em 10 nm nas extremidades do intervalo e de 5 em 5 nm na região em que a resposta da emissão apresentou seu valor máximo. A partir daí foram determinados quais dos comprimentos de onda seriam utilizados nos estudos propostos neste trabalho.

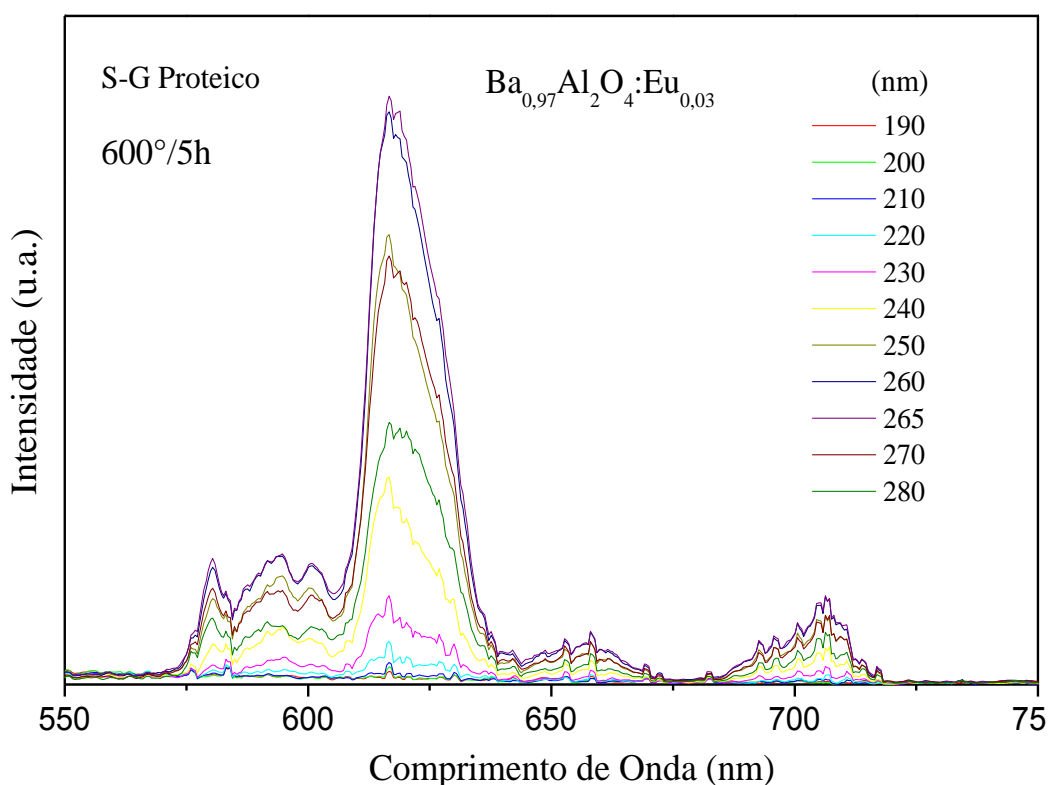


Figura 13 - Espectros PL para diversos comprimentos de onda de excitação.

Como no caso específico do estudo representado na Figura 13, as medidas são todas realizadas para a mesma amostra em um pequeno intervalo de tempo, apenas variando o comprimento de onda de excitação. À medida que o comprimento de onda da excitação aumenta, a energia se aproxima do valor ideal para excitar a banda transferência de carga, que é definida como uma faixa de energia de excitação em que cargas da matriz (elétrons) são transferidas para o dopante. Wiglusz *et. al* relatou que a banda de transferência de carga para o aluminato de bário na estequiometria 1:2:4 se encontra aproximadamente em 266 nm (WIGLUSZ, et al., 2013).

Os resultados de PL serão apresentados em blocos, separados por rota de produção, temperatura de síntese e tempo de calcinação, identificados no início de cada subseção para facilitar a comparação.

4.4.1 Comparação entre diferentes condições de tratamento térmico (Sol-Gel Proteico)

Para as amostras produzidas pelo método Sol-Gel, utilizando água de coco como agente complexante, o espectro de emissão das amostras produzidas em diferentes condições apresentam diferenças significativas (Figura 14).

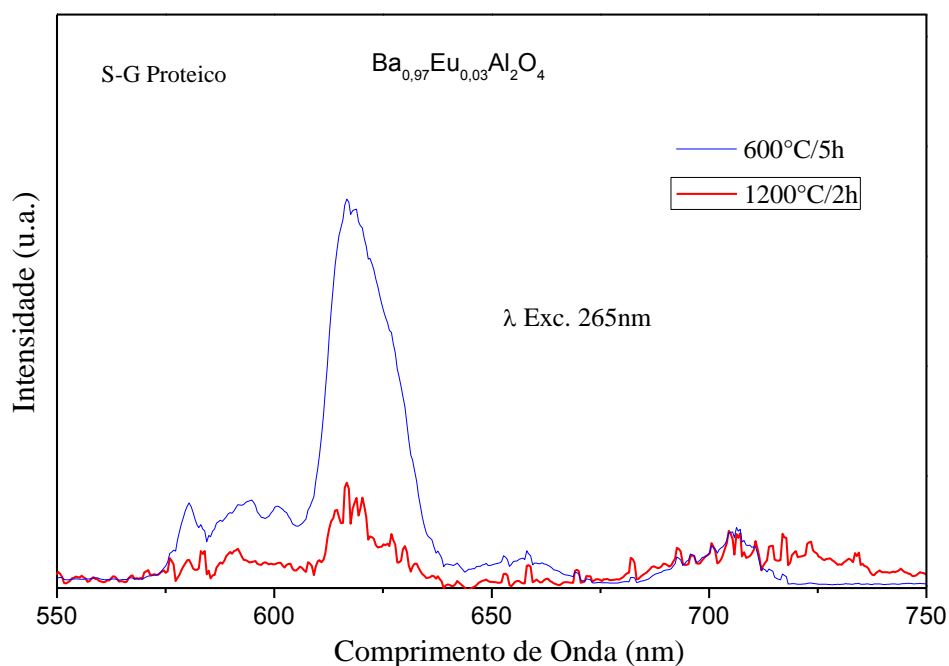


Figura 14 - Espectros PL para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas pelo método Sol-Gel Proteico, excitadas em 265 nm.

Amostras calcinadas a 600 °C/5h, produzidas via método Sol-Gel assistido por água de coco, apresentaram diferentes intensidades relativas das emissões, em relação as amostras produzidas a 1200 °C/2h. Os picos que aparecem na Figura 14 são devido às transições $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$) referentes ao Eu^{3+} e identificadas na Figura 15. Essas transições dão origem a linhas estreitas no espectro, devido ao fato dos elétrons opticamente ativos nas transições $4f \rightarrow 4f$ serem blindados da influencia do campo cristalino, porém não totalmente, pelas

camadas 5s e 5p, que atenuam a influência do campo nessas transições. O espectro do Eu^{3+} é fracamente influenciado pelos ligantes da rede hospedeira ao seu redor porque as transições eletrônicas envolvem apenas uma redistribuição de elétrons na camada 4f.

O pico mais intenso, atribuído à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, é induzida por dipolo elétrico, que é uma consequência da interação do íon európio com o campo cristalino através de um termo dipolo elétrico. Interação por dipolo elétrico supõe um movimento linear de cargas e, portanto, o operador dipolo elétrico tem propriedades de transformação ímpar com respeito a um centro de inversão. Assim, transições intraconfiguracionais por dipolo elétrico (s-s, f-f, d-d, p-p) são proibidas. Isto, geralmente, é aplicável para o íon európio na fase de gás, ou seja, em ambiente com centro de inversão. Porém, esta regra é relaxada quando o íon európio está em um meio, pois há a possibilidade de misturas das funções de onda 4f por efeito do campo cristalino.

Embora sofra pouca influência do campo cristalino da rede, por conta da “blindagem” oferecida pelas camadas 5s e 5p, esta transição é sensível à simetria do sítio, apresentando picos pouco intensos em relação à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, quando o íon európio ocupa um sítio cuja simetria possui centros de inversão. Assim, pode-se inferir que o íon Eu ocupa um sítio de baixa simetria na matriz cristalina do aluminato de bário (WIGLUSZ, et al., 2013) (PENG, et al., 2007) (SINGH, et al., 2007).

Os picos referentes à emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, em 616nm, têm formas diferentes, apresentando linhas mais definidas para a emissão das amostras preparadas a 1200°C, indicando níveis diferentes de cristalinidade impostos pelas diferentes condições de síntese, concordando com os resultados da literatura que afirma que maiores temperaturas, geralmente, levam a maiores graus de cristalinidade (WIGLUSZ, et al., 2013). Quanto maior a cristalinidade, maior a ordem na estrutura, (estados menos misturados, emissões individualizadas). Além disso, as curvas apresentam intensidades relativas diferentes para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

Sabendo que as transições e, consequentemente, seus perfis de emissão são influenciados pela simetria local do sítio, pode-se concluir que os íons Eu ocupam sítios com diferentes características. Como neste caso, as amostras diferem apenas pelo tempo e temperatura de produção, pode-se concluir que este aspecto tem relevante influência nos resultados apresentados.

As diferenças entre os espectros de emissão provavelmente são causadas pelas configurações ligeiramente diferentes de níveis de energia que são geradas quando se submete

o material a programas de aquecimento distintos. O fornecimento de energia térmica favorece o processo de difusão, permitindo que as partículas difundam/migrem até “os seus sítios”. A ordem em uma rede cristalina tem uma relação direta com o potencial periódico e, este último exerce grande influência no campo cristalino, que por sua vez, determina a configuração dos níveis de energia.

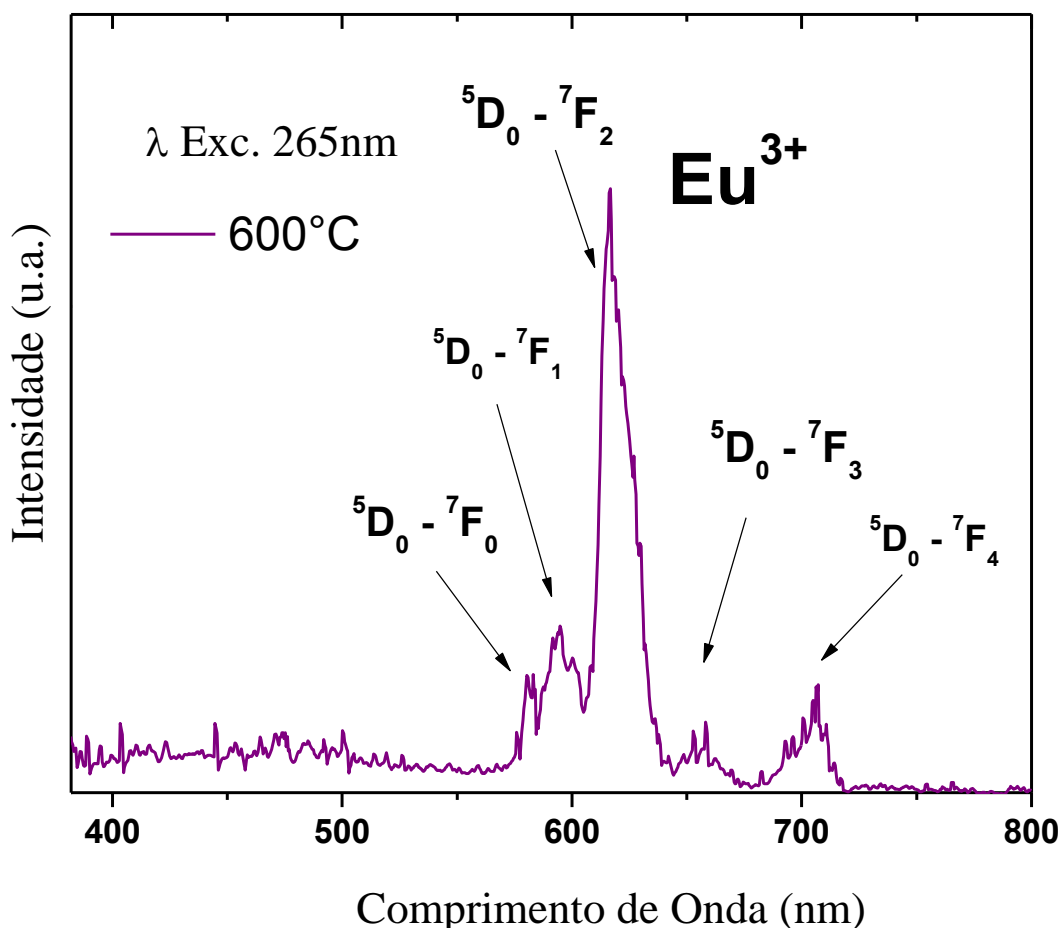


Figura 15 - Espectro característico do Eu^{3+} com identificação das transições eletrônicas.

As principais diferenças observadas nos espectros PL (Figura 14) são nas relações de intensidade entre os picos em cada curva ao passo que para as amostras tratadas termicamente a 1200 °C/2h as emissões associadas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ têm uma menor diferença de intensidade do que o observado para amostras calcinadas a 600°C/5h. Neste caso, não podemos tomar a comparação entre as intensidades das curvas como parâmetro, pois não garantimos que as medidas foram realizadas exatamente sob as mesmas condições. Para comparar intensidades entre as curvas, outros cuidados seriam necessários, como por exemplo, usar a mesma massa de amostras, garantir que a excitação atingisse

sempre a mesma área de superfície, verificar sempre a mesma intensidade na luz de excitação, perceber a mesma densidade entre as amostras, além de garantir a mesma granulometria. A normalização realizada nos permite apenas falar da intensidade relativa entre as emissões.

Uma possível causa para esta diferença nas intensidades relativas dos picos associados às emissões de Eu^{3+} é devida a sensibilidade das transições $4f \rightarrow 4f$ com a simetria e coordenação do sítio ocupado pelo íon Eu^{3+} na matriz. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é também identificada como uma transição que possui características de dipolo magnético e que se mostra mais evidente em ambientes com alta simetria. Esta transição tem grande independência em relação à simetria do sítio ocupado pelo íon európio e, em primeira aproximação, pode ser considerada constante. A transição por dipolo magnético é causada pela interação do íon európio com a componente do campo magnético da luz, via um dipolo magnético. Radiação de dipolo magnético pode ser considerada como um deslocamento rotacional da carga, então, como o sentido de rotação não é invertido sob inversão através de um centro de inversão, logo, o operador dipolo magnético tem paridade par e as transições intraconfiguracionais por dipolo magnético são permitidas (Binnemans 2015).

Já a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, proibida por dipolo elétrico, ocorre apenas quando os íons do dopante ocupam sítios de baixa simetria. A presença de uma emissão associada a essa transição reforça a afirmação de que os íons de európio ocupam sítios de baixa simetria.

Como pôde ser observado na seção de produção de amostras, o dopante foi inserido na matriz substituindo íons de bário. A preferência do Eu^{3+} em substituir o sítio de Ba^{2+} a despeito da existência de íons alumínio com mesma valência pode ser entendida fazendo uma comparação entre os raios iônicos. O íon alumínio com valência 3+ tem raio iônico de $0,535\text{\AA}$, ao passo que os raios iônicos para o Eu^{3+} e o Ba^{2+} são $1,12\text{\AA}$ e $1,47\text{\AA}$, respectivamente (Shannon 1976). Portanto, apesar de terem a mesma valência, seria necessária uma maior deformação na vizinhança do sítio de alumínio, para acomodação do íon Eu^{3+} , caso ocorresse essa substituição. Segundo Rezende e colaboradores (M. V. do. S. Rezende, Montes, Valerio & R. A. Jackson 2012) o custo energético é menor para a substituição do Eu^{3+} no sítio de Ba^{2+} , mesmo sendo necessária compensação de carga.

Os picos em aproximadamente $580,44\text{nm}$ e $583,10\text{nm}$ são referentes às transições entre os estados não degenerados $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$, que são níveis que não sofrem desdobramento. Este fato nos permite obter informações diretas sobre aspectos da estrutura do material. A ocorrência dessa transição em dois comprimentos de onda indica que o íon Eu^{3+} pode estar ocupando dois sítios de bário não equivalentes na rede (Figura 16).

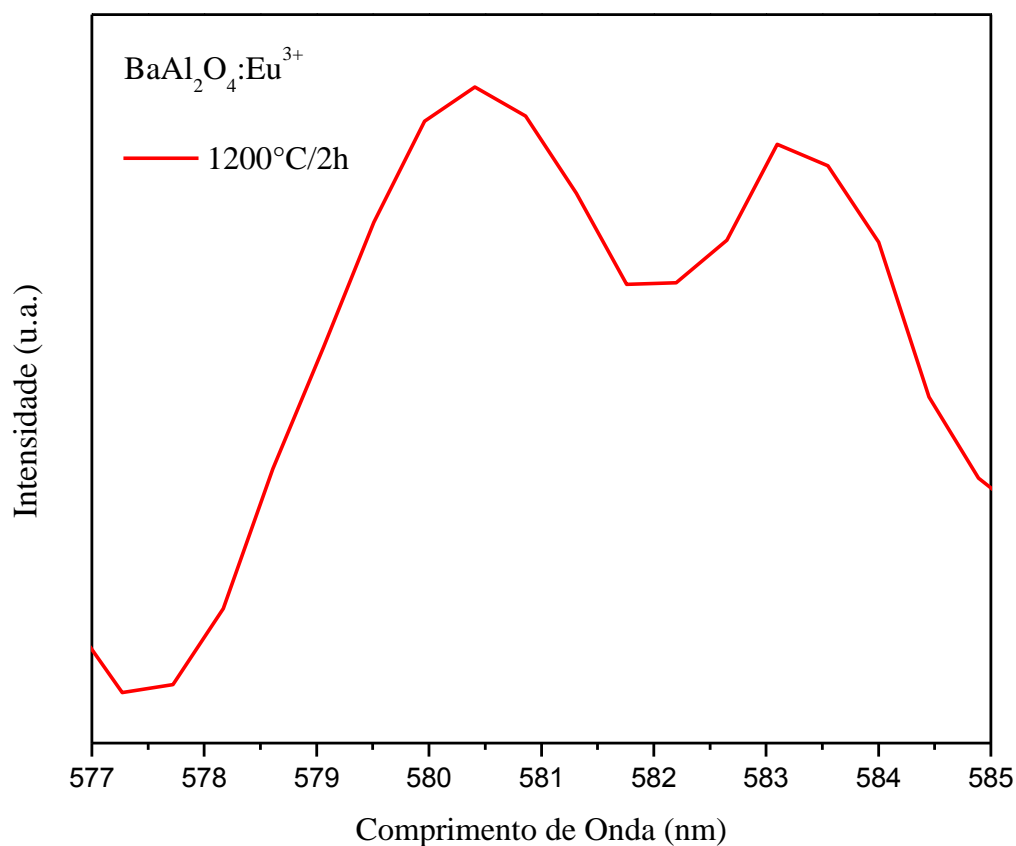


Figura 16 – Emissão associada à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

Esse resultado concorda com dados obtidos de cálculos de simulação computacional para o BaAl_2O_4 , que mostram que o íon Eu pode ser incorporado a matriz em dois sítios de bário simetricamente não equivalentes (REZENDE, et al., 2012).

4.4.2 Comparação entre diferentes condições de tratamento térmico (Síntese via PVA)

Na Figura 17 são apresentados os espectros de emissão para as amostras produzidas pela rota Sol-Gel via PVA, sintetizadas a $600^\circ\text{C}/5\text{h}$ e a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. As curvas apresentam comportamentos semelhantes ao observado para as amostras produzidas utilizando água de coco como agente complexante.

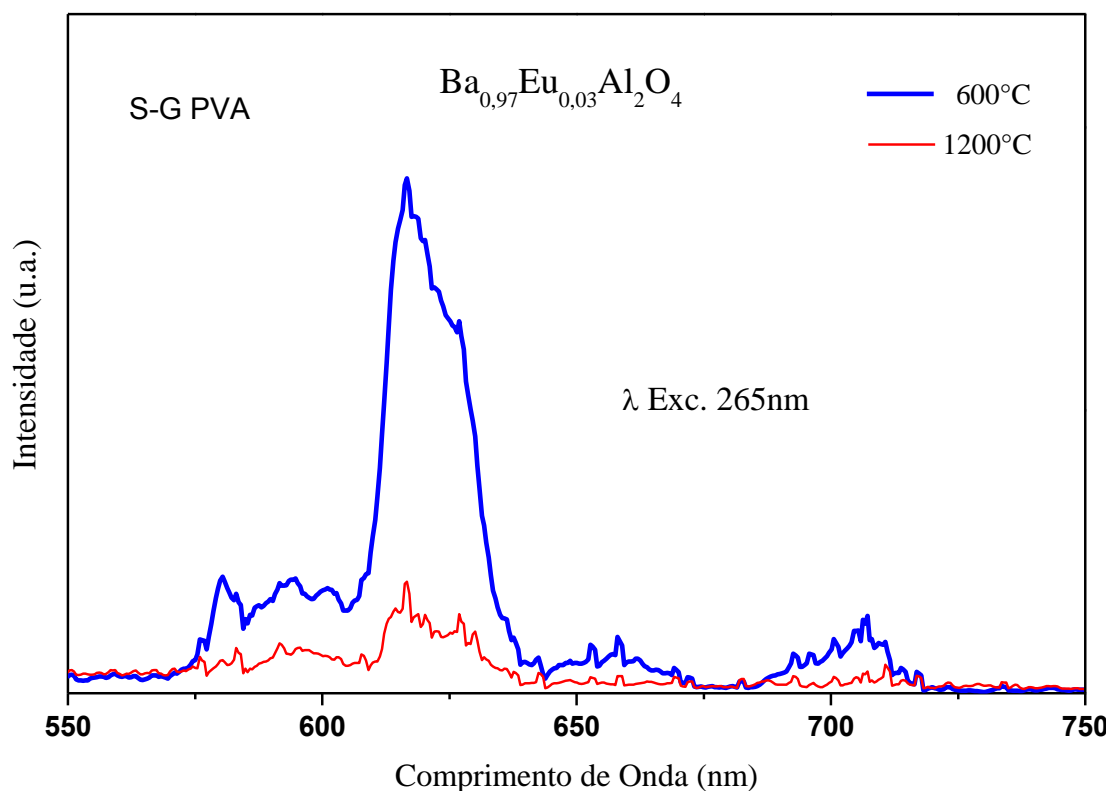


Figura 17 - Espectros PL para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas pelo método Sol-Gel PVA, excitadas em 265 nm.

As emissões atingem a máxima intensidade em aproximadamente 616nm para a emissão do Eu^{3+} , com excitação em 265nm. Esses valores estão de acordo com o citado na literatura, como por exemplo, Zhang *et al.* e Kore *et al.*, entre outros, que observaram máximos próximos 615nm para o Eu^{3+} (Zhang et al. 2013; Matsui et al. 2013; Kore et al. 2014).

Ainda para esse conjunto de amostras, foi observado que, para o comprimento de onda de excitação de 240 nm, há uma diferença nas intensidades relativas entre os espectros de emissão das amostras. Na Figura 18 pode ser observado que a emissão da amostra calcinada a 1200 °C/2h, associada à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, tem intensidade aproximadamente igual ao valor da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ da mesma amostra, como pode ser vista em mais detalhes na Figura 19.

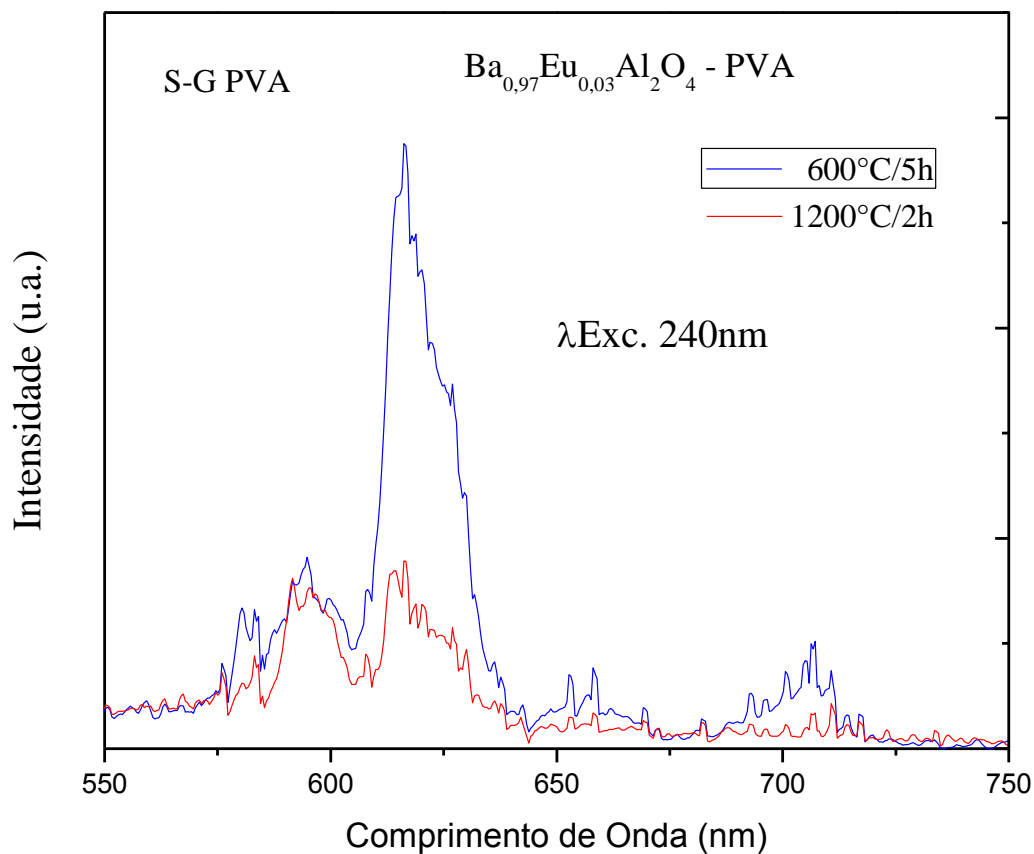


Figura 18 - Espectros PL para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas pelo método Sol-Gel PVA, excitadas em 240 nm.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ tem alta probabilidade de ocorrer em ambientes com simetria que possuam centro de inversão (Ferhi et al. 2011), assim os resultados obtidos nesse trabalho indicam que as amostras produzidas via PVA e calcinadas a 1200°C, possuem sítios com maior simetria em relação às calcinadas a 600°C, também sintetizadas via PVA.

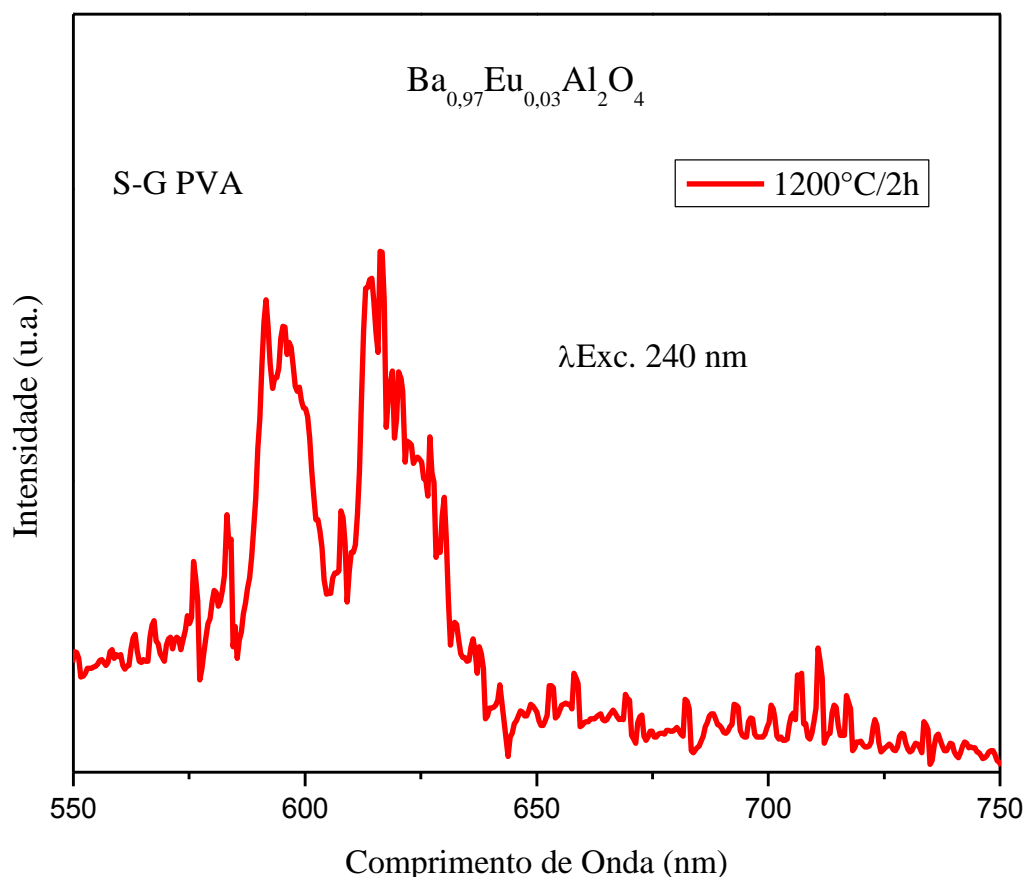


Figura 19 - Espectro PL para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizada pelo método Sol-Gel via PVA, calcinada a 1200 °C/2h e excitada em 240 nm.

As Figura 17, Figura 18 e Figura 19 permitem fazer uma análise sobre a influência das condições de síntese no processo de formação do material. O fornecimento de energia maior térmica ao material permite uma maior movimentação das partículas e consequentemente uma melhor acomodação dos íons da rede, favorecendo assim a formação de sítios com maior simetria.

Outro fator que pode exercer grande influência nos espectros de emissão dessas amostras é o tamanho médio das partículas. A temperatura pode exercer grande influência neste fator, favorecendo a coalescência e, consequentemente, aumentando o tamanho médio das partículas (Belkhalifa et al. 2016; Zhang et al. 2003). Além disso, o aumento do tamanho das partículas diminui a área de superfície dos materiais, causando diferentes rearranjos das cargas, que por sua vez, geram mudanças nos níveis de energia, podendo assim, influenciar as probabilidades das transições eletrônicas (Wiglusz & Grzyb 2013).

4.4.3 Comparação entre rotas

As comparações entre as rotas utilizadas foram feitas objetivando detectar quaisquer diferenças que possa ser atribuída à água de coco ou ao PVA. Amostras produzidas a 600 °C pelas duas rotas utilizadas neste trabalho apresentam comportamento similar dos espectros luminescentes, mantendo a mesma tendência ao longo das curvas. Com base na Figura 20 pode-se concluir que os agentes complexantes utilizados nas sínteses dos materiais não influenciam de forma relevante nas respostas luminescentes dos materiais calcinados a 600 °C/5h, mantendo, aproximadamente, a mesma relação entre as intensidades.

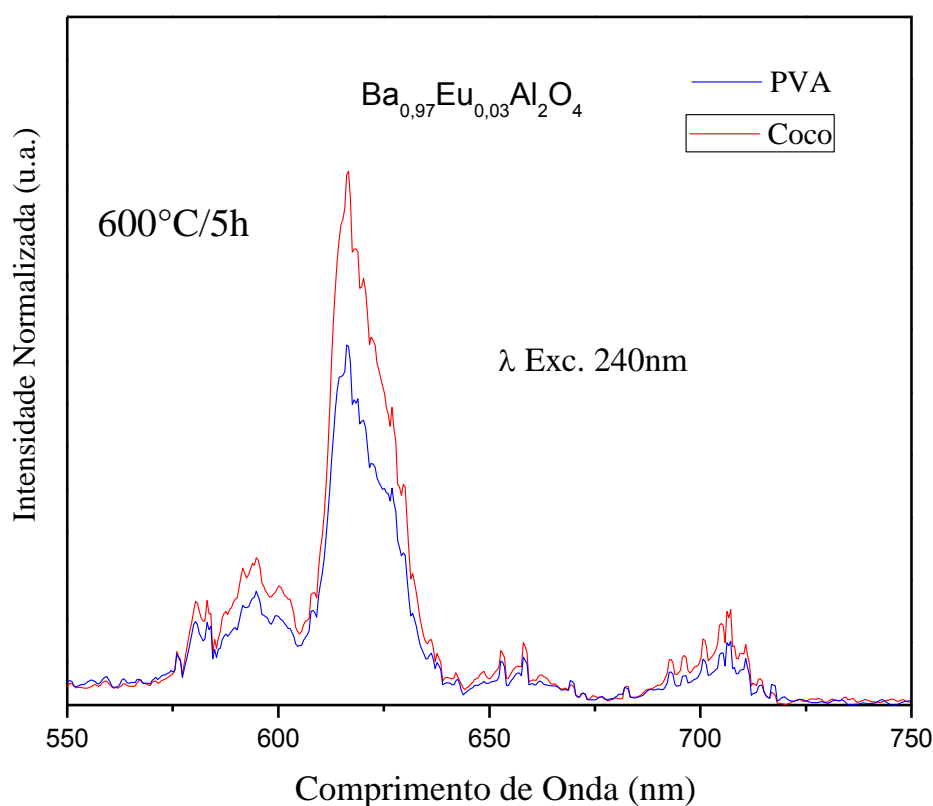


Figura 20 - Espectros PL das amostras tratadas termicamente a 600 °C e produzidas via diferentes agentes complexantes.

Para amostras calcinadas a 1200 °C/2h, os espectros fotoluminescentes se comportam de forma bem diferente para energia de excitação de 240 nm [Ver Figura 21].

Uma importante diferença está entre as intensidades das emissões oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que ocorrem nos materiais. Nas amostras produzidas via PVA, as intensidades dessas transições se mostram com valores máximos bem próximos, ao passo que para amostras preparadas via água de coco, a emissão associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ por

ser tão pouco intensa quase se confunde com os ruídos da medida. Parte da explicação já foi apresentada na seção 4.4.2, porém, para este caso, foram utilizadas as mesmas condições de síntese e a diferença entre as amostras está apenas no agente complexante utilizado.

Aparentemente o tratamento térmico em altas temperaturas induz maior simetria em parte dos sítios ocupados pelo Eu, porém isto parece ocorrer apenas para amostras produzidas via PVA a 1200 °C/2h.

Provavelmente, o fato de o PVA ser um composto com boa pureza de aproximadamente 100%, juntamente com as altas temperaturas utilizadas, contribui para a baixa densidade de defeitos no material (FERHI, et al., 2011), favorecendo a obtenção de um material com alta ordem cristalina em relação ao material produzido com água de coco. Diferente do PVA, a água de coco apresenta em sua composição minerais que podem inserir defeitos na matriz do BaAl_2O_4 . Como apresentado na introdução desta tese, a água de coco tem em sua composição diversos minerais, entre eles, o potássio e o sódio apresentam características favoráveis para ocupar sítio de bário, pois ambos podem ter o mesmo número de coordenação e os seus raios iônicos tem valores muito próximos, 1,37 angstrons para o K^+ , 1,02 para o sódio e 1,35 para o Ba^{2+} . Nesse defeito, um íon K^+/Na^+ ocuparia um sítio de Ba^{2+} , gerando uma carga negativa que compensaria a carga extra, decorrente do Eu^{3+} ter ocupado um sítio de Ba^{2+} e gerado uma carga positiva. Assim, além da compensação de carga por oxigênio intersticial, essa também seria feita por potássio/sódio em sítios de bário, o que causaria diferentes arranjos de níveis eletrônicos.

Esses defeitos criados devido à água de coco agiriam não permitindo a formação de sítios de alta simetria. A emissão dos íons európio oriundas de sítios com maior simetria permitem uma maior probabilidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, o que explicaria a intensidade observada na emissão associada a essa transição para amostras produzidas utilizando PVA.

Altas temperaturas, por sua vez, podem também favorecer um maior grau de ordenamento da estrutura devido ao aumento da taxa de difusão que depende da temperatura, entre outros fatores.

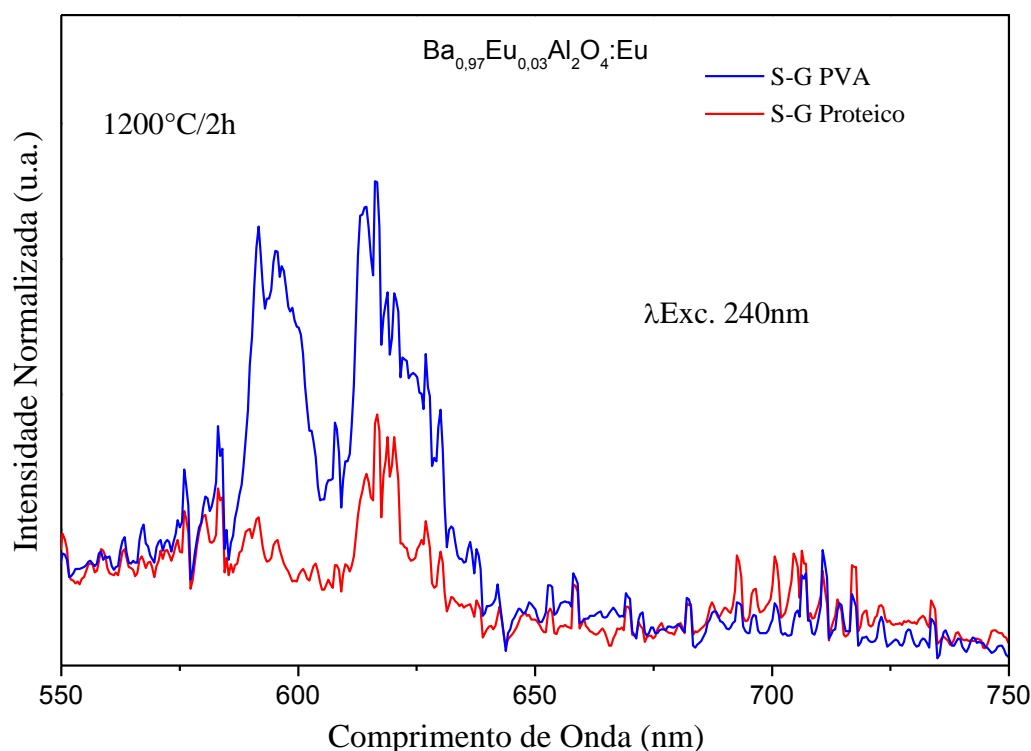


Figura 21 - Espectros PL das amostras tratadas termicamente a 1200 °C e produzidas via diferentes agentes complexantes.

Como já foi dito, picos relativamente intensos oriundos da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ remetem a baixa simetria nos sítios ocupados pelo európio, já que essa transição é hipersensível ao ambiente. Provavelmente, a baixa simetria dos sítios de Ba^{2+} ocupados por Eu^{3+} , apresentada para a maioria das amostras, deve-se ao fato dessa substituição exigir um rearranjo na geometria, causando deformação pela presença do defeito de compensação de carga necessário para o equilíbrio energético da estrutura. O desequilíbrio de carga gerado por essa substituição podem a princípio ser compensado por alguns processos tais como: criação de defeito do tipo oxigênio intersticial, no qual um íon O^{2-} compensa dois sítios de Ba^{2+} substituídos por Eu^{3+} ; vacância de Ba^{2+} , compensando duas substituições; deslocamento de um íon de Ba^{2+} para um sítio de alumínio, ou ainda vacância de Al^{3+} compensando a substituição do Eu trivalente no sítio de bário divalente. Cálculos de simulação computacional para a matriz $BaAl_2O_4$ dopada com Eu^{3+} mostram resultados que sustentam que a compensação de carga com solução de menor energia ocorre por meio de oxigênio intersticial (REZENDE, et al., 2012). Esse defeito localizado junto ao Eu^{3+} contribui para a redução da simetria local do sítio ocupado pelo Eu^{3+} .

Estas curvas (Figura 20 e Figura 21) permitem observar a influência tanto das condições de síntese quanto do agente complexante utilizado na produção dos materiais. Conhecendo como se comporta cada material, pode-se então escolher as condições de síntese a partir do resultado/aplicação desejada.

4.4.4 Estudo da influência do tempo de calcinação

As medidas de PL desta seção foram realizadas no espectrofluorímetro Chronos, cuja detecção da emissão é feita por uma fotomultiplicadora, o que explica a resolução diferente das apresentadas nas figuras de PL anteriores, em que a detecção foi feita por espectrômetro.

O tempo de calcinação pode ser decisivo na produção de um material, pois, está diretamente ligado à quantidade de energia fornecida ao material para sua formação. Diferentes quantidades de energia fornecida podem gerar diferentes configurações eletrônicas no cristal, diferentes níveis de cristalinidade, diferentes defeitos ou variação nas proporções dos mesmos, ou ainda gerar diferentes tamanhos de partículas. Todos esses fatores podem influenciar de forma relevante nas propriedades dos materiais.

Para este estudo foram utilizadas apenas amostras produzidas pela rota Sol-Gel via PVA.

A Figura 22 mostra as curvas de fotoluminescência das amostras calcinadas a 600 °C em intervalos de tempo de 5h, 7h, 10h, 15h. As curvas normalizadas apresentam intensidades relativas crescentes, ou seja, as intensidades das emissões fotoluminescentes são maiores quando tempos de calcinação maiores são empregados no tratamento térmico da amostra. Pelo que foi exposto até o momento, a variação no tempo de calcinação podem levar a formação de estruturas com maior grau de cristalinidade, pois, certa quantidade de energia fornecida por um maior tempo permite melhor acomodação dos íons na estrutura.

Poderíamos ainda ser levados a pensar que as amostras calcinadas por diferentes tempos dessem origem a diferentes tamanhos de cristalitos, porém, Zhang et al (Zhang et al. 2003) afirma que para o aluminato de bário as variações nos tamanhos de cristalitos apenas são relevantes se diferentes temperaturas forem utilizadas, sendo praticamente imperceptíveis às mudanças no tempo (não excessivamente grandes) de calcinação, portanto esse não deve ser a motivo das diferenças.

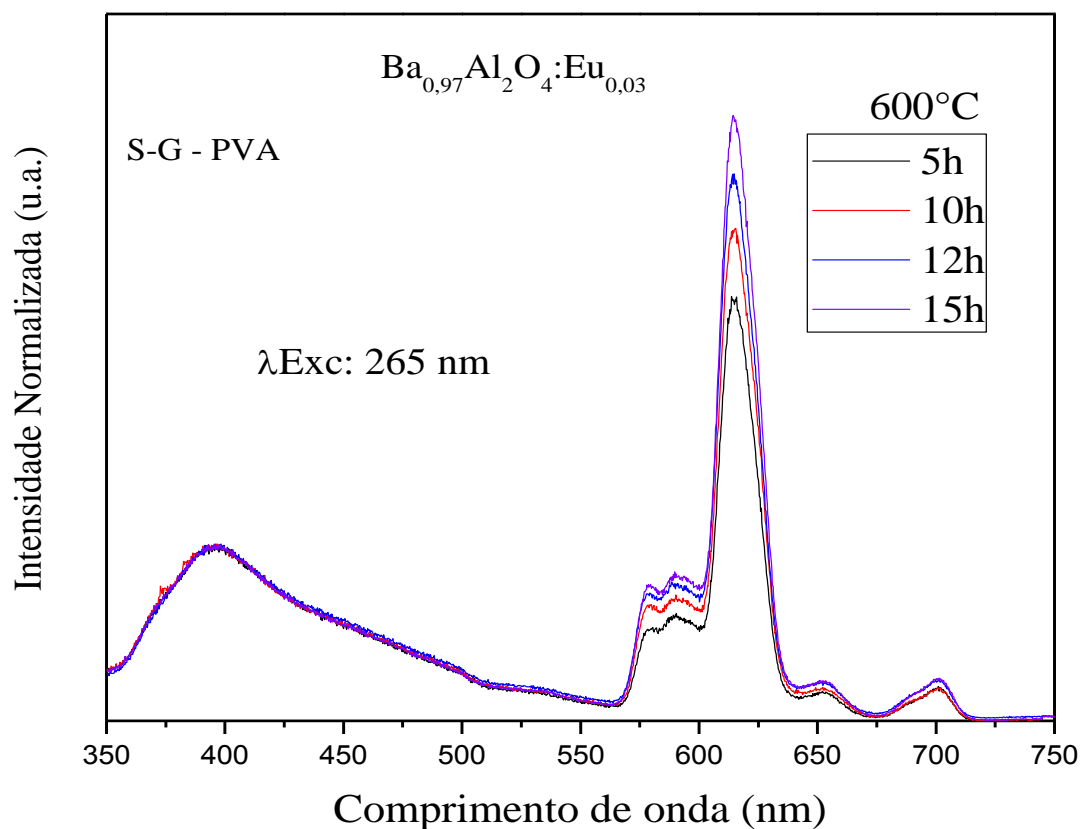


Figura 22 – Espectro fotoluminescente para amostras calcinadas a 600°C por diferentes tempos.

Todas as curvas mostradas na Figura 22 apresentam espectros de emissão semelhantes, diferindo apenas nas intensidades relativas.

As curvas apresentadas na Figura 23 representam os espectros fotoluminescentes das amostras calcinadas a 1100 °C e calcinadas por diferentes intervalos de tempo de 3h, 5h, 7h e 10h. Assim como no caso anterior, os espectros apresentam as emissões associadas ao íon Eu^{3+} , porém, para este caso observa-se o decréscimo da intensidade à medida que o tempo de calcinação a que a amostra foi submetida aumenta. Um estudo mais detalhado precisa ser realizado para melhor compreensão desse comportamento.

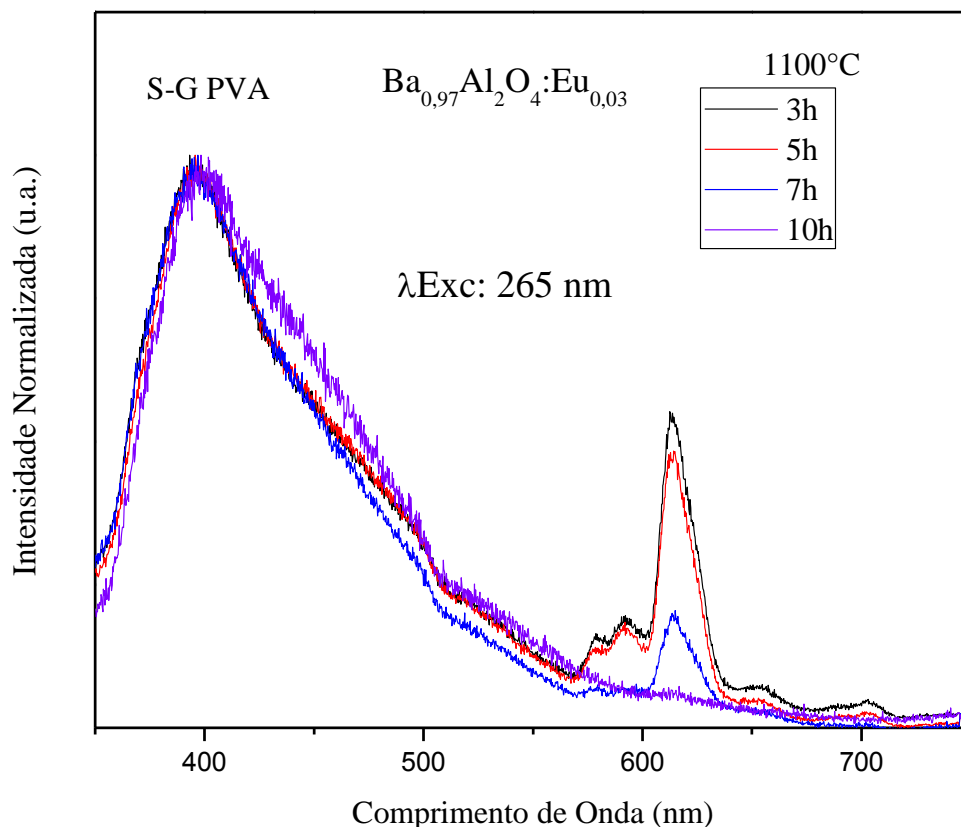


Figura 23 - Espectro fotoluminescente para amostras calcinadas a 1100°C por diferentes tempos.

Na Figura 22, assim como também na Figura 23 pode ser observado que além dos picos de emissão associados às transições do Eu^{3+} , aparece em comprimentos de ondas menores uma banda de emissão, de origem desconhecida, centrada aproximadamente em 400 nm.

Para as amostras calcinadas a 600°C a intensidade relativa das emissões associadas às transições do Eu^{3+} são, em todos os casos apresentados na Figura 22, maiores que a intensidade da banda de emissão entre 350 e 500 nm. Já para o caso das amostras calcinadas a 1100°C ocorre o contrário, as intensidades relativas das emissões da banda de origem desconhecida superam em muito o valor máximo das intensidades máximas associadas às transições do Eu^{3+} .

Para tentar compreender esse comportamento dos espectros faz-se necessário buscar antes as possíveis causas que dão origem a banda desconhecida. A princípio, a banda entre 350 e 500 nm poderia ter origem em algum dos seguintes processos: 1) emissão associada ao Eu^{2+} (considerando algum processo de redução de valência); 2) emissão de éxcitons; 3) espalhamento da luz de excitação e a emissão não seria real; 4) outros problemas técnicos,

como aparelho mal configurado ou mal funcionamento de algum componente durante a medida e a emissão não seria real e; 5) emissão devido a defeitos intrínsecos.

Apesar de haver muitas possibilidades para a posição da banda de emissão do Eu^{2+} no BaAl_2O_4 , podendo variar o valor máximo da banda de 410 nm até 540 nm, como relata Peng (Peng & Hong 2007), não podemos afirmar q essa emissão é devida à transição $4f5d \rightarrow 4f$ do Eu^{2+} . Portanto precisamos testar cada possibilidade.

Se o processo 1) for o causa dessa banda de emissão, abriria mais duas possibilidades: redução do íon európio durante a síntese ou a redução ocorreria devido a excitação da amostra com fótons de 265 nm. Se os íons de európio foram reduzidos durante a síntese, então deve haver íons de Eu^{2+} estáveis na matriz. Para testar esta proposição foram realizadas medidas de XANES, na borda L_{III} do európio, e posteriormente comparado com o espectro XANES do padrão Eu_2O_3 [Ver Figura 24].

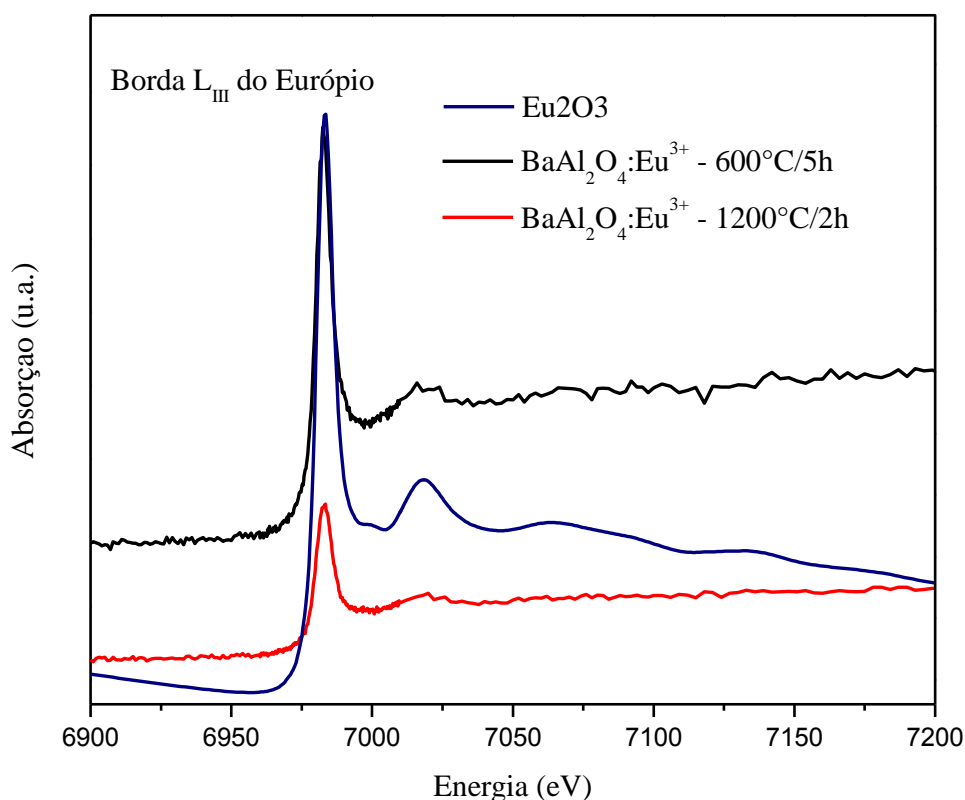


Figura 24 - XANES/EXAFS na borda L_{III} do Eu.

O máximo da primeira derivada das curvas de absorção de raios X indica a borda de absorção dos íons de európio presentes na amostra e esta posição tem um comportamento

típico, onde quanto maior o estado de oxidação, maior a energia da borda de absorção [Ver Figura 25].

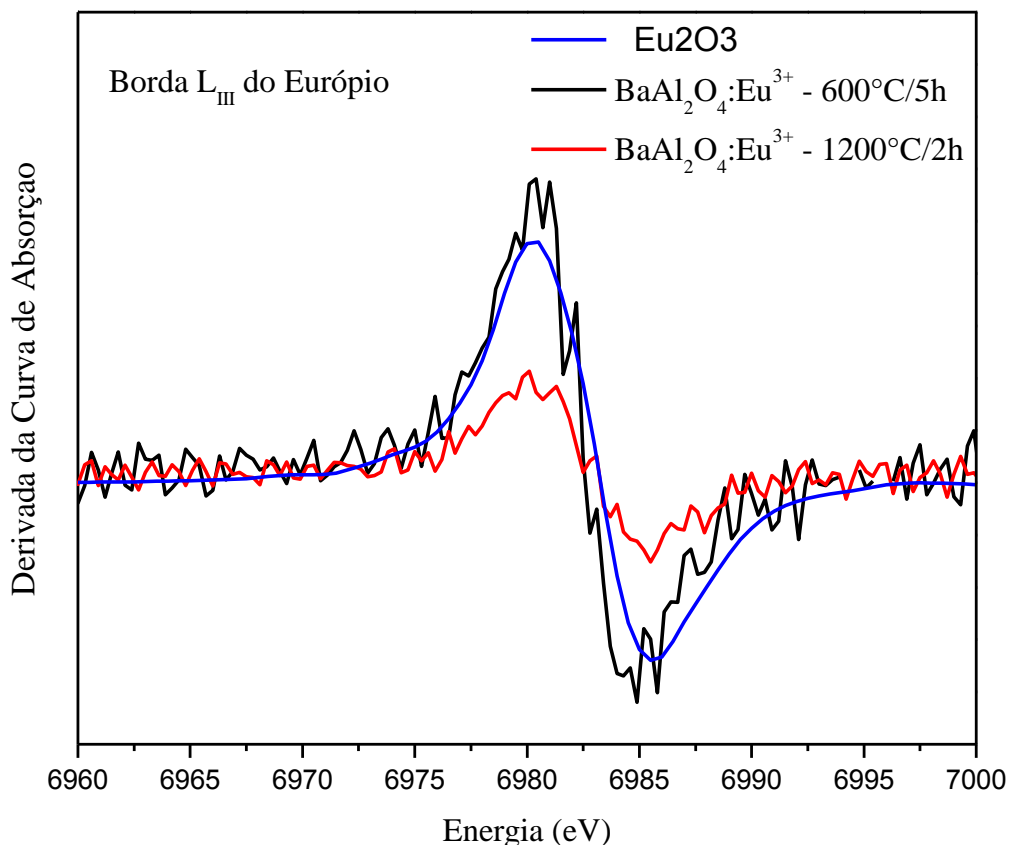


Figura 25 - Derivada da curva de absorção na borda LIII do Eu

Os íons Eu são encontrados em estado de oxidação trivalente no padrão Eu_2O_3 e a borda de absorção do európio em todas as amostras dopadas coincidem com o padrão como pode ser notado na Figura 25. Isto significa que apenas espécies de Eu^{3+} foram encontradas nas amostras, indicando que não existe redução de valência do íon dopante durante o tratamento térmico e, se houver emissão do Eu^{2+} pelas amostras, ela deve ser causada por redução instantânea do íon európio devido à energia de excitação.

Já para sabermos se a emissão da banda entre 350 e 500 nm é devido à redução do európio quando submetido à energia de excitação, o caminho mais provável será analisado.

O comprimento de onda utilizado para excitação foi de 265 nm o que corresponde a uma energia de 4,67 eV. Como esse valor está dentro da região da banda de transferência de carga, os elétrons são excitados da banda de valência do material diretamente para estados vazios do dopante, obtém-se assim instantaneamente Eu^{2+} , que são instáveis na matriz e, por

isso, tendem a recombinar rapidamente. Assim, pelas possibilidades de luminescência apresentadas para o Eu^{3+} na seção 4.4.1, buracos deixados na banda de valência seriam capturados por estados fundamentais do európio divalente voltando a ser trivalente e emitindo como tal quando ocorre a recombinação. Outra possibilidade é que o elétron excitado do Eu^{2+} recombine com o buraco deixado na banda de valência e emita fóton capaz de excitar diretamente o Eu^{3+} . Dessa forma, apenas emissões associadas aos íons Eu^{3+} ocorrem.

Ainda como parte deste teste, foram realizadas medidas de fotoluminescência com as amostras não dopadas e foi verificado que a banda de emissão entre 350 e 500 nm ocorre também para essas amostras, calcinadas tanto a 600 °C/5h como a 1200 °C/2h, reafirmando que essa emissão não está associada ao dopante [Ver Figura 26].

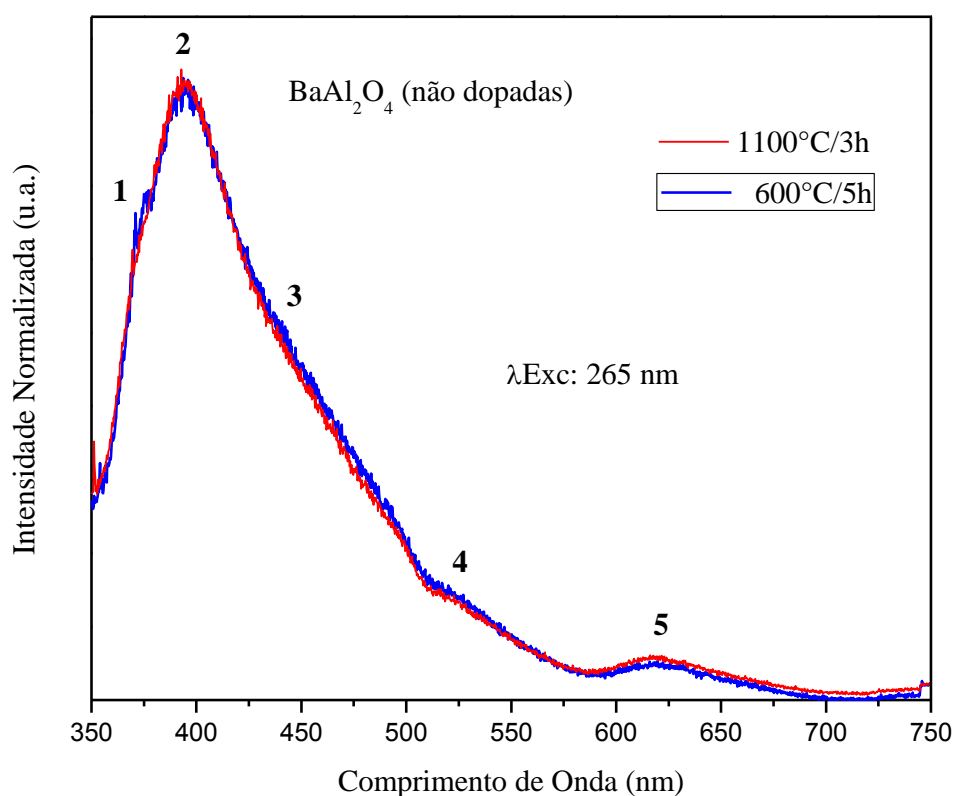


Figura 26 - PL das amostras puras excitadas em 265 nm.

A segunda possibilidade é que a banda de emissão ocorra devido à éxcitons. Segundo Rodrigues et al (Rodrigues et al. 2014; Rodrigues et al. 2010) o *band gap* do aluminato de bário na estequiometria 1:2:4 é de aproximadamente 6,5 eV. Segundo a literatura, os níveis de éxcitons situam-se aproximadamente 1 eV abaixo da energia do *gap*, então, a energia utilizada

na excitação (4,67 eV) não é suficiente para excitar elétrons da banda de valência do material diretamente para os níveis de éxciton, e muito menos para a banda de condução, sendo assim, é improvável que a banda que aparece entre 350 nm e 500 nm possa ser associada unicamente à emissões de éxciton. Caso a energia fosse suficiente, elétrons excitados da banda de valência para a banda de condução poderiam ser capturados por níveis de éxciton que, quando recombinasse com buracos deixados na banda de valência, emitiria fóton característico.

A possibilidade 3) é descartada imediatamente, pois, essas medidas foram realizadas utilizando LED como fonte de excitação. O espectro do LED utilizado não apresenta quaisquer espalhamentos, fora do esperado (Figura 27).

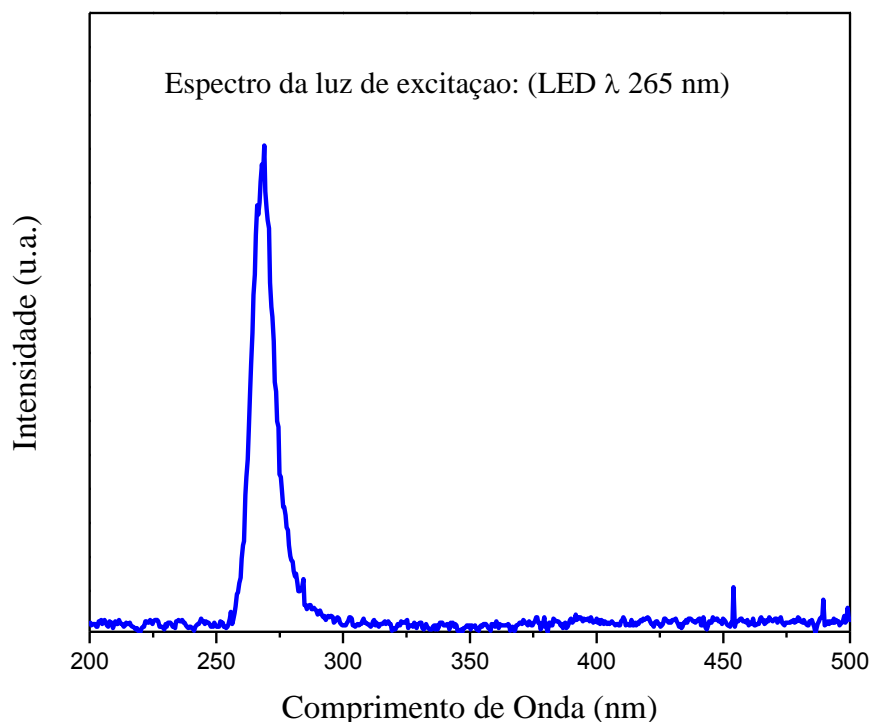


Figura 27 - Espectro de emissão do LED utilizado para excitação das amostras no espectrofluorímetro Chronos.

A quarta possibilidade foi testada realizando medidas em amostras com espectros de emissão conhecidos. A hipótese 4) também foi descartada. Resta apenas testar a possibilidade 5).

Geralmente, bandas de emissão em óxidos, na região do visível do espectro eletromagnético são atribuídas a centros de cor, principalmente os centros F e F^+ ou éxcitons. Para este caso, vimos que há uma pequena possibilidade de ocorrer emissão devido à éxciton por conta de estarmos excitando com energia muito abaixo do *band gap* do material.

Como pode ser visto na Figura 26, a banda de emissão aparentemente é composta de mais de uma banda, indicadas pelos ombros enumerados ao longo da curva. Para realizar este estudo foi necessário realizar a decomposição das curvas para melhor estimar a posição dos máximos de emissão de cada banda, facilitando assim a investigação da origem das principais emissões [Ver Figura 28].

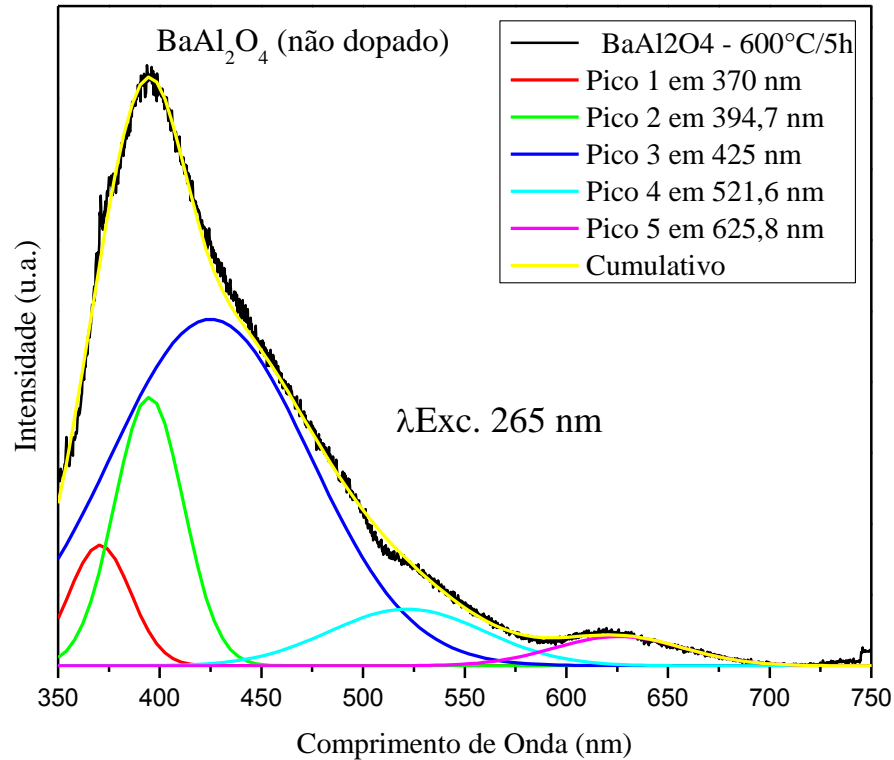


Figura 28 - Decomposição da banda de emissão apresentada pela amostra não dopada.

Para amostras não dopadas, sintetizadas a 1100 °C/3h, a curva apresenta resultados semelhantes, no que diz respeito à posição dos máximos das bandas encontradas no processo de decomposição, em relação às amostras puras calcinadas a 600 °C/5h.

Os máximos encontrados para as bandas decompostas estão na faixa de emissão de centros F e centros F^+ para os óxidos (Bispo et al. 2017; Popov et al. 2010), portanto as duas principais bandas de emissão podem ser oriundas de vacâncias de oxigênio que capturam um (Centros F^+) ou dois elétrons (Centros F).

De acordo com a literatura, emissões de centros-F envolvem transições proibidas por spin, ao passo que, transições de centros- F^+ envolvem transições permitidas por spin. Isto

resulta em diferentes tempos característicos de tempo de vida. Por este motivo, em geral, centros- F^+ apresentam tempos bem menores e esta informação nos permitiria separar as principais contribuições da banda de emissão apresentada pelas amostras quando excitadas em 265 nm.

Contudo, como pode ser visto na Figura 28, as bandas decompostas estão superpostas entre si, em menor ou maior grau, e isto dificulta a obtenção das contribuições individuais, sendo que, energia de excitação entre 250 e 450 nm podem ter contribuições das principais emissões que compõem a banda.

Um estudo mais detalhado desta banda de emissão será realizado em outro momento, porém, as análises feitas até o momento levam a crer que as principais emissões estão associadas a emissões de centros-F e centros- F^+ .

4.5 Radioluminescência

As características de um material cintilador quando exposto a radiação ionizante são de fundamental importância para possíveis aplicações. A radioluminescência é o fenômeno que permite conhecer a resposta óptica dos materiais, quando submetidos à radiação de altas energias. Neste processo, os raios X ou feixe de partículas incidentes excitam elétrons das camadas mais internas, próximas ao núcleo dos átomos, para níveis mais energéticos da banda de condução, criando elétrons livres na banda de condução e buracos livres na banda de valência do material. A recombinação do par elétron – buraco gera um fóton de energia capaz de excitar os níveis de energia do íon luminescente. Existe também probabilidade de não ocorrer a recombinação direta entre os portadores de carga, e nesse caso, elétrons da banda de condução podem ser capturados pelos níveis de energia do estado excitado dos centros luminescentes.

Seguiremos nesta seção a mesma ordem de comparações utilizadas na apresentação dos espectros fotoluminescentes.

4.5.1 Comparação entre diferentes condições de tratamento térmico (Sol-Gel Proteico)

A Figura 29 mostra curvas das respostas luminescente dos materiais, produzidos pelo método sol-gel, tendo água de coco como agente complexante, quando submetidos á radiação ionizante. As curvas de radioluminescência das amostras apresentam comportamentos bem divergentes a depender do tratamento térmico empregado, indicando uma forte influência da resposta óptica com as condições de tempo e temperatura empregadas na síntese.

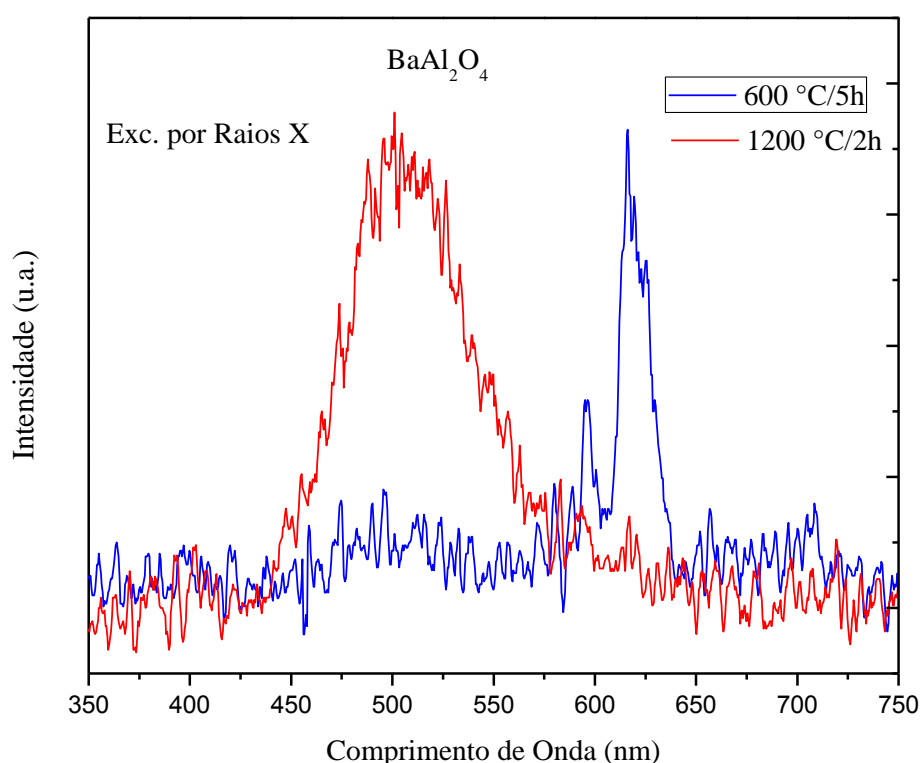


Figura 29 – RL das amostras produzidas pela rota Sol-Gel assistida por água de coco.

Amostras produzidas pelo método sol-gel proteico, tratadas termicamente a 1200 °C/2h apresentam uma larga banda de emissão relativamente intensa na região que se estende entre 425 nm até 575 nm, com centro da banda aproximadamente em 500nm, além da emissão característica dos íons Eu^{3+} .

A princípio pode-se pensar que a banda centrada em 500 nm que aparece na Figura 29, trata-se da mesma emissão apresentada nas medidas de PL, decomposta na Figura 28. Porém,

as bandas têm características visivelmente diferentes, como por exemplo, comprimento de onda de emissão máxima e perfil da curva.

Emissões de uma banda centrada nesta mesma região de comprimento de onda foram relatadas em vários trabalhos, para aluminatos dopados com európio (H. Ryu & Bartwal 2008; Mothudi et al. 2012; Lephoto et al. 2012; Stefani et al. 2009; Dejene et al. 2013; Ayvacikli et al. 2011; Montes et al. 2013). Nesses relatos, porém, essa emissão está associada a transições do íon európio na valência 2+. Como dito na seção que trata sobre a produção de amostras, utilizamos como reagente de partida Eu_2O_3 e, é sabido que neste reagente o íon európio se apresenta na valência 3+.

Alguns trabalhos relatam que íons de európio 3+ podem ser reduzidos de algumas formas, como por exemplo, processo de combustão (Lephoto et al. 2012; Rodrigues et al. 2010), uso de lasers (Sampaio et al. 2016), calcinação em altas temperaturas (Li et al. 2016), tratamento térmico em atmosfera redutora (Hölsä et al. 2010; Rezende et al. 2015). Há ainda trabalhos que reportam a redução do európio por meio da irradiação por raios X (Montes et al. 2008; Montes et al. 2013).

Medidas de XANES (Figura 24) mostraram que nos materiais produzidos neste trabalho, tanto a 600, 1100 quanto a 1200 °C, somente há a presença de európio trivalente, independente do tempo de calcinação utilizado. Este resultado, juntamente com as curvas de RL apresentadas, indica que íons Eu^{3+} são reduzidos devido à irradiação com raios X. As amostras calcinadas a 1100 e 1200 °C apresentam um forte brilho verde, associado às transições $4f \rightarrow 5d$ do Eu^{2+} .

Os materiais também produzidos via rota Sol-Gel Proteico, porém calcinados a 600°C/5h apresenta uma baixa intensidade relativa na região da banda de emissão do Eu^{2+} mas em contrapartida, apresenta um intenso brilho vermelho associado às transições do Eu^{3+} . Estes resultados sugerem que entre as amostras produzidas por esta rota, àquelas sintetizadas em maior temperatura proporciona uma maior probabilidade na redução dos íons európio, já que, os resultados mostraram que nenhuma das amostras possui Eu^{2+} em suas estruturas. Ambas as emissões são facilmente perceptíveis a olho nu.

Uma possibilidade para o diferente comportamento das curvas de RL apresentada na Figura 29, é que em materiais calcinados em temperaturas mais altas, a maior cristalinidade, gera um ambiente que, sob irradiação, pode ser mais energeticamente viável a redução Eu^{3+} para Eu^{2+} . Assim, o oxigênio intersticial pode capturar um buraco e formar centros V_k , além de agir como doador de elétrons e o Eu^{3+} como receptor, formando momentaneamente Eu^{2+} .

Diferentes temperaturas podem ainda afetar o tamanho de partículas no material e esse fator exerce uma grande influência na área da superfície e consequentemente nas configurações eletrônicas, tendo números muito diferentes de ligações incompletas, podendo gerar configurações específicas nas ligações atômicas que por conseguinte, podem afetar as transições eletrônicas (Amirsalari & Farjami Shayesteh 2015).

4.5.2 Comparação entre diferentes condições de tratamento térmico (Síntese via PVA)

Para amostras produzidas via rota sol gel tendo PVA como agente complexante, o resultado das medidas de radioluminescência (Figura 30) também apresentam grandes diferenças. O espectro das amostras calcinadas a 600 °C apresenta uma banda de emissão de pequena intensidade relativa associada às transições do Eu^{2+} e um intenso pico associado às transições do Eu^{3+} . Para as amostras calcinadas a 1200 °C a banda de emissão associada ao Eu^{2+} tem praticamente mesmo valor de intensidade do pico associado à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

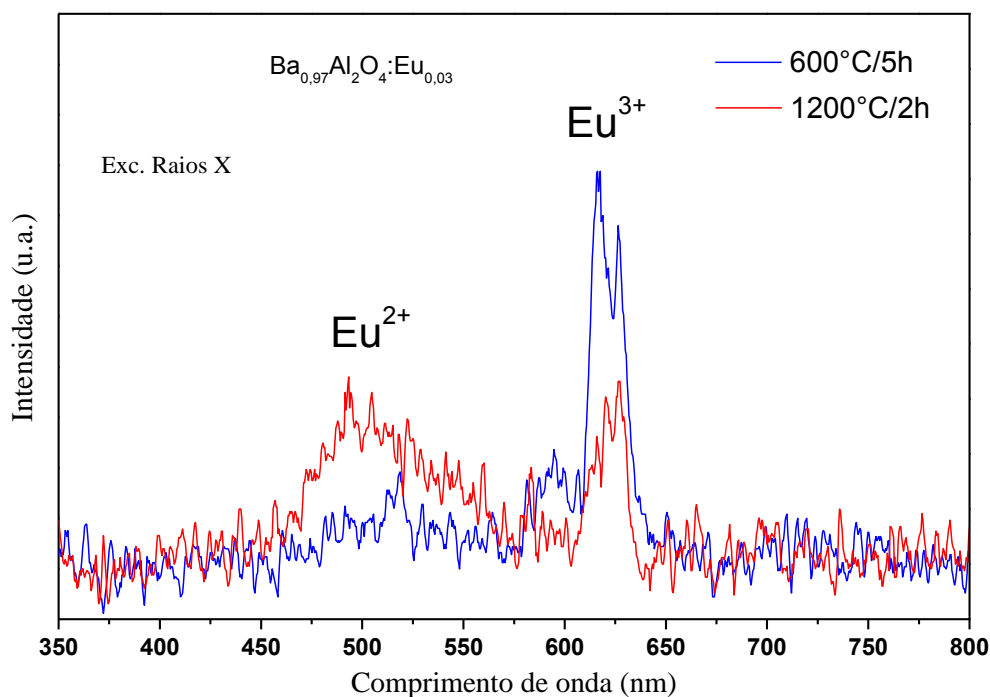


Figura 30 - RL das amostras produzidas pela rota Sol-Gel assistida por PVA.

Outra diferença pode ser observada na forma dos picos associados às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para as amostras sintetizadas em diferentes condições. Provavelmente, isto deve-se, a ambientes com diferentes configurações energéticas ocupados pelo íon európio na matriz, devido a diferentes condições de sínteses e também a presença de dois sítios não equivalentes de bário.

Como já foi dito neste trabalho, há uma grande probabilidade que os materiais sintetizados a temperaturas diferentes tenham graus de cristalinidade também diferentes, e este fator pode estar contribuindo para uma emissão mais ou menos discreta. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pode ter até 5 linhas de emissão devido a degenerescência do estado 7F_2 (2, 1, 0, -1, -2) e a depender das configurações energéticas do sítio ocupado pelo íon európio, diferentes probabilidades de transição podem ocorrer para os subníveis.

4.5. 3 Comparação entre rotas (1200 °C)

As respostas luminescentes das amostras sintetizadas a 1200 °C/2h por rotas diferentes (Figura 31 -), quando submetidas à irradiação por raios X, mostram também uma grande diferença entre si.

Para amostras produzidas pela rota sol-gel proteico, a 1200 °C, observa-se uma larga banda de emissão do Eu^{2+} e uma emissão com intensidade relativa quase imperceptível associada às transições do Eu^{3+} . Diferentemente da amostra produzida pela rota assistida por P.V.A., que mostra uma grande banda associada ao Eu^{2+} e também as emissões características do Eu^{3+} , nas quais, nota-se valores máximos de intensidade semelhantes, tanto para emissão do Eu^{2+} quanto para o Eu^{3+} .

Esses materiais diferem apenas pelo agente complexante empregado em cada síntese e, portanto, as diferenças nos espectros radioluminescentes dessas amostras deve-se à ação de cada agente no material. Três possibilidades são apontadas a seguir: As amostras produzidas com água de coco e tratadas termicamente a 1200 °C/2h ou (1) criam defeitos que inibem a emissão de Eu^{3+} ou (2) criam defeitos que podem absorver a energia emitida pelo íon Eu^{3+} , (3) criam defeitos que favoreçam a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} , reduzindo assim, instantaneamente, a quantidade de espécies do íon Eu^{3+} na matriz e consequentemente diminuindo a probabilidade das emissões associadas ao dopante trivalente. Essas possibilidades não foram investigadas nesse trabalho.

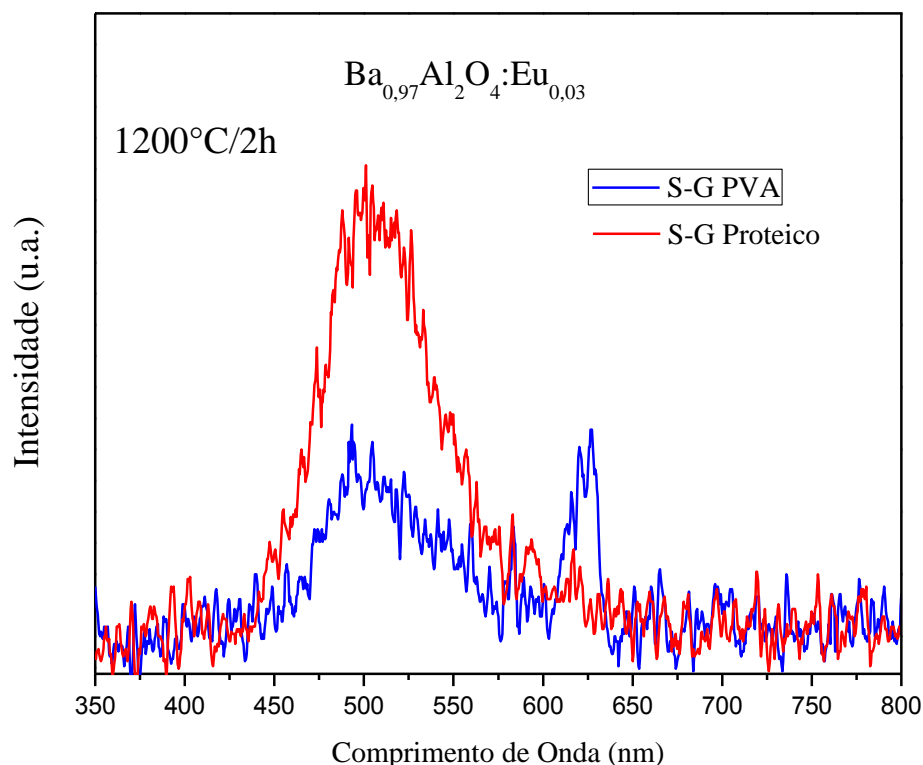


Figura 31 - RL das amostras produzidas a 1200 °C/2h, assistidas por diferentes agentes complexantes.

Caso a última opção seja a verdadeira, esses defeitos mudariam de tal forma o campo cristalino do material, que a redução do íon európio se tornaria mais favorável energeticamente. Em resumo, os resultados indicam que o processo de redução da valência dos íons de európio é mais eficiente para amostras produzidas pela rota Sol-Gel Proteico, ou a água de coco introduz elementos na matriz capazes de inibir a emissão do Eu^{3+} .

Este fato pode estar relacionado com a natureza da água de coco, rica em minerais, que podem gerar uma série de defeitos na estrutura do BaAl_2O_4 , facilitando o processo de redução dos íons de európio quando estes são calcinados a 1100 e 1200 °C.

Esses dados comprovam a grande influência do agente complexante na resposta luminescente do aluminato de bário na estequiometria 1:2:4, quando submetido à interação com raios X.

As curvas de radioluminescência das amostras produzidas a 600 °C/5h por ambas as rotas não apresentaram diferenças significativas [Ver Figura 32 -].

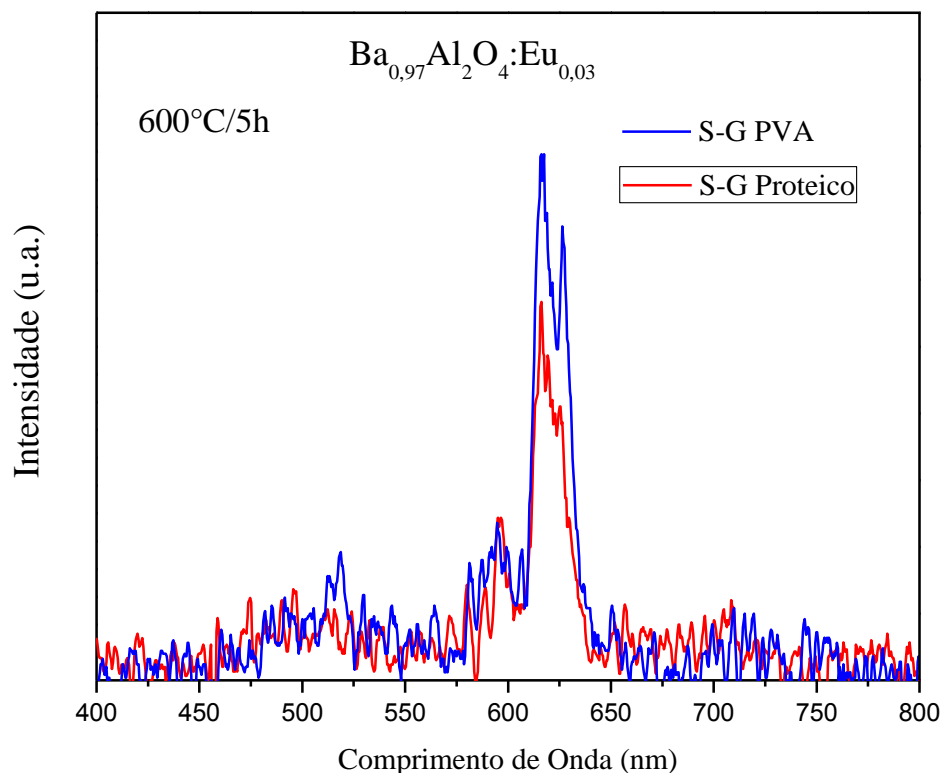


Figura 32 - RL das amostras produzidas a 600 °C/2h, assistidas por diferentes agentes complexantes

Analisando os espectros de emissão, é possível observar que independente do método de produção, nas amostras sintetizadas a 600°C observa-se predominantemente a emissão do európio no estado trivalente, com uma fraca banda de emissão centrada em aproximadamente 500nm, atribuída a emissão do európio divalente.

Observa-se também diferenças na forma do pico associado às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, apresentando, aparentemente, diferentes probabilidades de transição do estado excitado para os subníveis. A menor definição das linhas de emissão pode estar associada a menor ordem dos sítios ocupados pelo európio nas amostras produzidas utilizando água de coco, bem como, maior número de defeitos causados pelas impurezas presentes no agente complexante.

Em resumo, tanto a temperatura quanto o método de produção mostraram influenciar na resposta luminescente dos materiais.

4.5.4 Estudo da influência do tempo de calcinação

Na Figura 33 são apresentadas as curvas normalizadas de radioluminescência para as amostras calcinadas a 600 °C por intervalos de tempos diferentes. Os espectros não apresentam diferenças significativas entre si, sendo que todas apresentaram um intenso brilho vermelho associado às transições do Eu^{3+} .

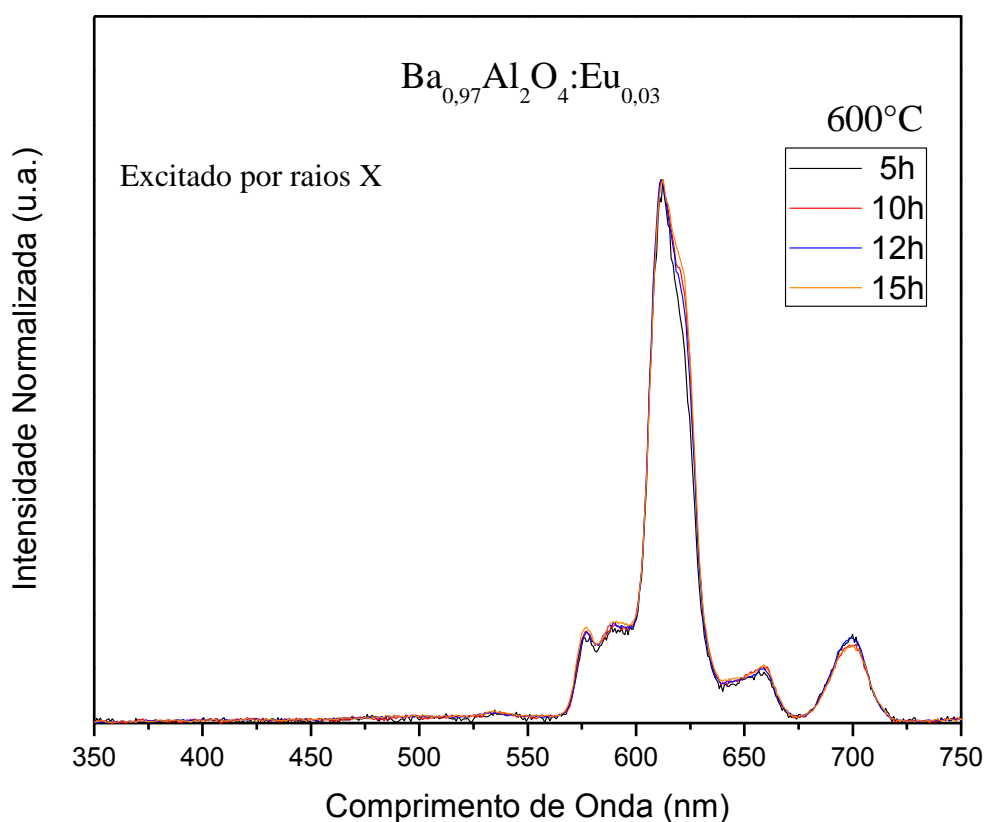


Figura 33 – RL para amostras sintetizadas a 600 °C por diferentes tempos de calcinação.

Já para as amostras sintetizadas a 1100°C, os espectros radioluminescentes das amostras apresentam uma grande dependência com o tempo de calcinação. Como pode ser observado na Figura 34, todas as curvas, normalizadas pelo ponto máximo da emissão do Eu^{3+} , apresentam emissões associadas às transições do Eu^{2+} e Eu^{3+} , porém, com diferentes intensidades relativas.

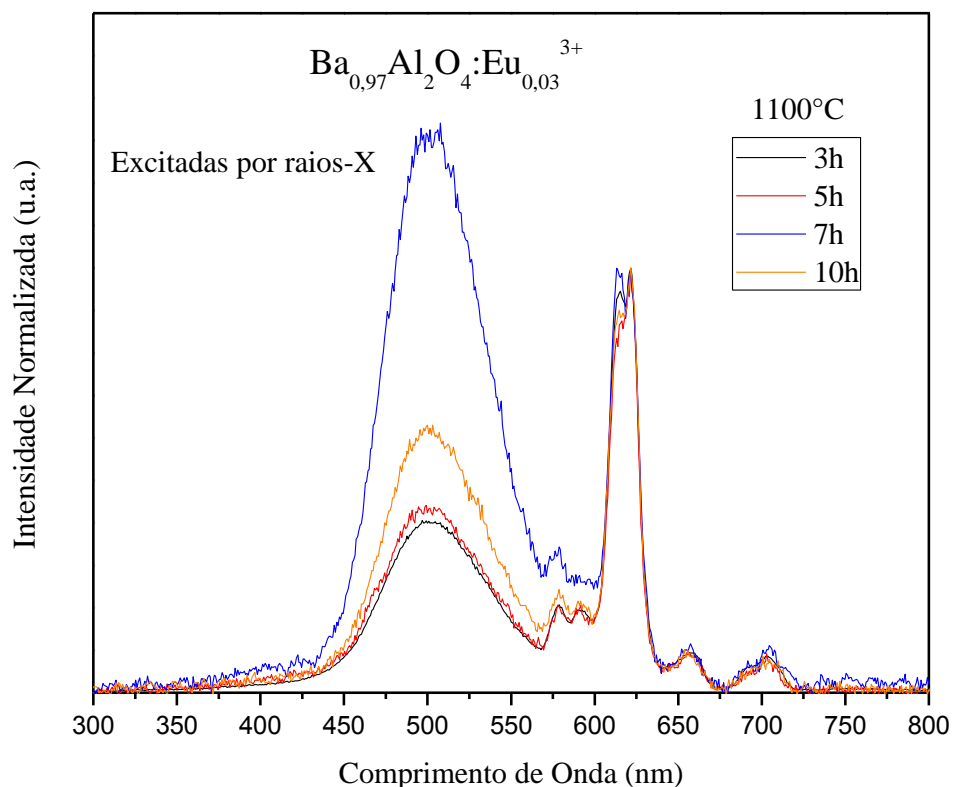


Figura 34 - RL para amostras sintetizadas a 1100 °C por diferentes tempos de calcinação.

Dentre eles, as amostras que apresentam menor emissão relativa do Eu^{2+} são os materiais calcinados a 1100 °C/3h, seguido do material produzido a 1100 °C/5h. A maior emissão relativa do Eu^{2+} ocorreu para as amostras sintetizadas a 1100 °C/7h, superando em muito a intensidade máxima da emissão do Eu^{3+} emitida pela mesma amostra. A intensidade relativa ao Eu^{3+} volta a diminuir para as amostras tratadas termicamente a 1100°C/10h, indicando a existência de um tempo ótimo de calcinação que favoreça a redução do íon európio. Investigações mais minuciosas serão necessárias para encontrar o tempo ideal para calcinação, quando o interesse for uma maior redução na valência dos íons.

Um longo tempo de calcinação em altas temperaturas pode gerar coalescência das partículas, e como já foi dito, este pode ser um fator relevante nos espectros de emissão das amostras. Medidas de microscopia serão realizadas para verificar esta hipótese.

Capítulo 5: Conclusões

5. Conclusões

Pudemos concluir a partir dos resultados obtidos neste trabalho que o aluminato de bário na fase ferroelétrica na estequiometria 1:2:4 pode ser sintetizado com sucesso a temperatura de 600 °C/5horas utilizando os métodos Sol-Gel, tanto assistido por PVA como também por água de coco. Destacando que a produção deste material a 600°C é um dos pontos inovadores deste trabalho, visto que, relatos na literatura indicam que a menor temperatura já atingida na síntese deste composto foi de 650°C por oito horas e usando o precursor DTPA que, como já citado no corpo da tese, é altamente tóxico, podendo dar originar problemas como por exemplo, mutações e câncer.

Análises de DTA/TG foram determinantes no processo de escolha das temperaturas adotadas na produção das amostras. A observação de um evento térmico em aproximadamente 600 °C possibilitou a investigação de novas condições de síntese para o BaAl_2O_4 e, a partir daí, concluiu-se que esse evento estava relacionado com o início da cristalização do material.

As análises dos materiais realizadas por difração de raios-X permitiram concluir que os métodos utilizados, assim como as condições aplicadas, são eficientes para a síntese do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$. A boa relação sinal/ruído observada para as amostras indica que, no geral, houve uma boa cristalização do material. As diferentes larguras observadas nos picos principais de difração sugerem que as amostras calcinadas a 600°C apresentam menor tamanho de cristalito, ou maiores deformações na rede. Além disso, os refinamentos Rietveld realizados a partir dos dados de difração de raios-X, mostraram que amostras produzidas a 600 °C/5h apresentam aproximadamente 5% da fase indesejada de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Amostras calcinadas a 1100 e 1200 °C apresentaram fase única.

As difrações de raios-X realizadas nas amostras tratadas termicamente por diferentes tempos, mostraram que o fator tempo não tem tanta relevância para amostras calcinadas a 1100 °C, porém, indica uma diminuição na presença de fases indesejadas para amostras calcinadas a 600 °C, considerando o desaparecimento dos picos associados à fase secundária.

Nos espectros de fotoluminescência observou-se que existe uma dependência da intensidade relativa das diferentes emissões com a temperatura de calcinação, com o agente complexante utilizado na preparação do material e também, com o tempo de tratamento térmico a que as amostras foram submetidas. Além disso, espectros de emissão obtidos com excitação a 240 nm, indicaram a existência de sítios com uma maior simetria, ocupados pelos

íons európio, nas amostras preparadas com PVA e calcinada a 1200°C/2h, evidenciado pelas baixas intensidades relativas das emissões associadas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, foi possível observar dois picos de emissão, confirmando a presença do Eu^{3+} em dois sítios não equivalentes na matriz que provavelmente são os dois sítios possíveis do bário.

As medidas de PL para as amostras puras apresentaram luminescência intrínseca, provavelmente, devido a centros F e centros F⁺. Essa hipótese ainda será investigada.

As medidas de radioluminescência exibiram resultados interessantes que ajudaram na compreensão do processo de redução dos íons de európio. Para as amostras sintetizadas via água de coco a 1200°C, observou-se a presença de um forte brilho verde, com emissão centrada em aproximadamente 500 nm, associado às transições $4f \rightarrow 4f5d$ do Eu^{2+} e emissões quase imperceptíveis associadas às transições do Eu^{3+} . Já para amostras calcinadas a 600°C ocorreu o contrário, um forte brilho vermelho, com emissões centradas em 616 nm, associadas às transições do Eu^{3+} . Esse resultado indica que uma maior temperatura de calcinação favorece o aumento na probabilidade de redução do íon európio. Comparação entre as amostras produzidas utilizando PVA como agente complexante, também apresentam diferenças significativas, indicando que, as temperaturas de tratamento térmico podem influenciar nas probabilidades das transições entre o estado excitado e os subníveis do estado fundamental.

A comparação entre rotas sugere que impurezas presentes na água de coco podem influenciar nos espectros de emissão radioluminescente das amostras, principalmente para amostras calcinadas a 1200 °C/2h.

Medidas de radioluminescência realizadas para amostras calcinadas por diferentes tempos mostraram que esse fator tem pouco influência em amostras calcinadas a temperatura de 600 °C, no entanto, é relevante no que diz respeito às intensidades relativas para mostras produzidas a 1100 °C.

Capítulo 6: Perspectivas

6. Perspectivas

Neste trabalho alguns questionamentos surgiram durante o desenvolvimento do projeto de doutorado, e que, por alguns motivos não puderam ser investigados a tempo de serem apresentados. Abaixo apresentamos alguns estudos que pretendemos realizar mais adiante. De forma geral serão realizadas medidas que ajudem a compreender os fenômenos já observados.

As seguintes etapas deverão ser cumpridas para dar prosseguimento ao trabalho da tese:

1- Realizar análises microestruturais por microscopia eletrônica de varredura, para estudar a influência da temperatura de calcinação, do agente complexante utilizado e do tempo de calcinação na forma e tamanho das partículas e, por conseguinte, relacionar essas informações às propriedades ópticas observadas;

2- Realizar refinamentos para amostras calcinadas a 600 °C com o intuito verificar a influência do tempo de calcinação na redução da quantidade percentual de fase espúria;

3- Realizar, através de propostas no LNLS , medidas de excitação, selecionando cada pico de emissão observado na decomposição da banda de emissão apresentada pela amostra pura;

4- Realizar medidas de Termoluminescência, com o intuito de caracterizar as armadilhas e, possivelmente, encontrar os defeitos responsáveis pela luminescência intrínseca apresentada pelo material;

5- Com base em todos esses resultados, construir um modelo que explique as propriedades observadas e que seja compatível com resultados existentes na literatura;

6- Escrever e submeter artigos em periódico científico, relatando os resultados obtidos.

Capítulo7: Referências Bibliográficas

7. Referências

- Acchar, W., 2006. *Materiais Cerâmicos: caracterização e aplicações* EDUFRRN., Natal.
- Aldrich, Si.C.L., 2014. No Title. Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/d6518?lang=pt®ion=BR> [Accessed November 23, 2015].
- Amirsalari, A. & Farjami Shayesteh, S., 2015. Effects of pH and calcination temperature on structural and optical properties of alumina nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 82, pp.507–524. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603615001226>.
- Ayvackli, M., Ege, A. & Can, N., 2011. Radioluminescence of SrAl₂O₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Sm, Dy) phosphor ceramic. *Optical Materials*, 34(1), pp.138–142.
- Bayal, N. & Jeevanandam, P., 2012. Synthesis of metal aluminate nanoparticles by sol–gel method and studies on their reactivity. *Journal of Alloys and Compounds*, 516, pp.27–32.
- Belkhalifa, H. et al., 2016. Characterization and studying of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis: Effect of annealing temperature. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127(4), pp.2336–2340. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030402615017519>.
- Beninca, C., 2008. *Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas*. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- Binnemans, K., 2015. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, pp.1–45. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001085451500065X>.
- Bispo, G.F.C. et al., 2017. Luminescence in undoped CaYAl₃O₇ produced via the Pechini method. *Physica B: Condensed Matter*, 507, pp.119–130. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452616305701>.
- Blasse, G.; Grabmaier, B.C., 1994. *Luminescent Materials* Springer-V.,
- Brinker, C.J. & Scherrer, G., 1990. *The Chemistry and Physics of sol-gel processing* Academic P., San Diego.
- Brundle, C.R., Evans, C.A. & Wilson, S., 1992. Encyclopedia of Materials of Characterization.
- Cao, G. & Wang, Y., 2011. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and*

- Applications* World Scie., Singapore.
- Chang, C. et al., 2006. Luminescence of long-lasting $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphor by co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 98(2-3), pp.509–513.
- Cherry, S.R.; Sorenson, J.A.; Phelps, M.E., 2012. *Physics in Nuclear Medicine* Elsevier S., Philadelphia.
- Christopher, H., 2009. *The Basics of Crystallography and Diffraction* Oxford Uni., New York.
- Commission, E., 2011. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. *Official Journal of the European Union*.
- Cotton, S.A., 2006. *Lanthanide and actinide chemistry*, John Wiley & Sons.
- Cullity, B.D., 1956. *Elements of X-ray Diffraction* Wesley Pub., Addison.
- Dejene, F.B. et al., 2013. Structural and photoluminescence properties of Dy^{3+} co-doped and Eu^{2+} activated MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) nanophosphors. *Optical Materials*, 35(11), pp.1927–1931. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.11.024>.
- Derenzo, S.E., Weber, M.J. & Bourret-Courchesne, E., 2003. The quest for the ideal inorganic scintillator. *Nuclear Instruments & Methods*, 505, pp.111–117.
- Ferhi, M., Horchani-Naifer, K. & Férid, M., 2011. Spectroscopic properties of Eu^{3+} -doped $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ powders. *Optical Materials*, 34(1), pp.12–18. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346711003673>.
- Fu, X., Song, L. & Li, J., 2014. Radiation induced color centers in cerium-doped and cerium-free multicomponent silicate glasses. *JOURNAL OF RARE EARTHS*, 32, p.1037.
- Gaft, M., Reisfeld, R. & Panczer, G., 2005. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials* Springer.,
- Graef, M. & McHenry, M.E., 2012. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry* Cambridge., Cambridge.
- Hölsä, J. et al., 2010. Valence and environment of rare earth ions in $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ persistent luminescence materials. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(4), pp.301–305. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854709003656>.
- Horikoshi, S. & Serpone, N., 2013. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis Fundamentals and Applications* Wiley-VCH., Germany.
- Ianoş, R., Lazău, R. & Boruntea, R.C., 2015. Solution combustion synthesis of bluish-green $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors. *Ceramics International*, 41(2), pp.3186–3190.

- Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214017234>.
- Ionashiro, M. & Giolito, 2005. *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial* Giz., São Paulo.
- Jesus, F.A.A., Andreete, M.R.B. & Hernandez, A.C., 2010. Bismuth germanate films prepared by Pechini method. *Optical Materials*, 32, pp.1286–1290.
- Knoll, G., 2010. *Radiation Detection and Measurement* John Wiley., Danvers.
- Koningsberger, D. C., Prins, R., 1988. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* Wiley.,
- Kore, B.P., Dhoble, N.S. & Dhoble, S.J., 2014. Study of anomalous emission and irradiation effect on the thermoluminescence properties of barium aluminate. *Journal of Luminescence*, 150, pp.59–67. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.057>.
- Kumaraj, S.K. et al., 2014. Bio-assisted synthesis and characterization of nanostructured bismuth (III) sulphide using *Clostridium acetobutylicum*. *Materials Chemistry and Physics*, 143, pp.1325–1330.
- Lephoto, M. a. et al., 2012. Synthesis and characterization of BaAl₂O₄:Eu²⁺ co-doped with different rare earth ions. *Physica B: Condensed Matter*, 407(10), pp.1603–1606. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.096>.
- LI, G. et al., 2010. Preparation and luminescent properties of CaAl₂O₄:Eu³⁺,R⁺ (R=Li, Na, K) phosphors. *Journal of Rare Earths*, 28(1), pp.22–25. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072109600429>.
- Li, S. et al., 2016. In-air self-reduction synthesis and photoluminescent properties of Eu²⁺–Eu³⁺ activated CaAl₂Si₆O_{2x+4} phosphors. *Ceramics International*, 42(7), pp.7968–7973. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884216002406>.
- M.A. Macedo, J.M.S., Processo de Fabricação de Pós Nanoparticulados.
- Macêdo, M. & Sasaki, J., 2002. Processo de fabricação de pós nanoparticulados. Available at: <http://www.patentesonline.com.br/processo-de-fabrica-o-de-p-s-nanoparticulados-125296.html#adsense1>.
- Matsui, K., Arima, M. & Kanno, H., 2013. Luminescence of barium aluminate phosphors activated by Eu²⁺ and Dy³⁺. *Optical Materials*, 35(11), pp.1947–1951. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.12.002>.
- Meneses, C., 2003. *PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DE ÓXIDOS DE MANGANÊS OBTIDOS VIA PROCESSO SOL-GEL PROTÉICO*. Universidade Federal

- de Sergipe.
- Mihelic, A., 2002. XANES spectroscopy. Available at: <http://sabotin.ung.si/~arcon/xas/xanes/xanes-theory.pdf> [Accessed November 19, 2016].
- Montes, P.J.R., Valerio, M.E.G. & Azevedo, G. de M., 2008. Radioluminescence and X-ray excited optical luminescence of SrAl₂O₄:Eu nanopowders. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13), pp.2923–2927.
- Montes, P.J.R., Valerio, M.E.G. & Rezende, M.V. do. S., 2013. Mechanisms of radioluminescence of rare earths doped SrAl₂O₄ and Ca₁₂Al₁₄O₃₃ excited by X-ray. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 189, pp.39–44. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0368204813001084>.
- Morato, A. & Rives, V., 2017. Comments on the application of the Scherrer equation in “Copper aluminum mixed oxide (CuAl MO) catalyst: A green approach for the one-pot synthesis of imines under solvent-free conditions”, by Suib et al. [Appl. Catal. B: Environ, 188 (2016) 227–234, doi: *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, pp.418–419. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633731630738X>.
- Moreira, M.L. et al., 2011. Radioluminescence properties of decaoctahedral BaZrO₃. *Scripta Materialia*, 64, pp.118–121.
- Mothudi, B.M. et al., 2012. Thermoluminescent and structural properties of BaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺,Gd³⁺phosphors prepared by combustion method. *Physica B: Condensed Matter*, 407(10), pp.1620–1623. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.100>.
- Murayama, Y. et al., 1995. Phosphorescent Phosphor. , p.006.
- Nowotny, H.N. & Heger, G., 1983. Structure refinement of strontium nitrate, Sr (N O₃)₂, and barium nitrate, Ba (N O₃)₂. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, 39, pp.952–956.
- Pecharsky, V.K., Zavalij, P.Y., 2009. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* Springer U., Boston.
- Peng, M. & Hong, G., 2007. Reduction from Eu³⁺ to Eu²⁺ in BaAl₂O₄:Eu phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of BaAl₂O₄:Eu. *Journal of Luminescence*, 127(2), pp.735–740.
- Popov, A.I., Kotomin, E.A. & Maier, J., 2010. Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*

- Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(19), pp.3084–3089.
Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X10004714>.
- Predoana, L. & Zaharescu, M., 2011. *The sol-gel process: uniformity, polymers and applications* Nova Scien., Nova York.
- Rezende, M.V. do. S., Montes, P.J., Valerio, M.E.G. & Jackson, R. a., 2012. The optical properties of Eu³⁺ doped BaAl₂O₄: A computational and spectroscopic study. *Optical Materials*, 34(8), pp.1434–1439. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.02.050>.
- Rezende, M.V. do. S., Montes, P.J., Valerio, M.E.G. & Jackson, R.A., 2012. The optical properties of Eu³⁺ doped BaAl₂O₄: A computational and spectroscopic study. *Optical Materials*, 34(8), pp.1434–1439. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346712001516>.
- Rezende, M.V. dos S., Montes, P.J.R. & Valerio, M.E.G., 2012. X-ray excited optical luminescence of Ce-doped BaAl₂O₄. *Journal of Luminescence*, 132(5), pp.1106–1111. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231311007332>.
- Rezende, M.V.D.S. et al., 2012. Study of surfaces and morphologies of proteic sol-gel derived barium aluminate nanopowders: An experimental and computational study. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2-3), pp.1052–1059.
- Rezende, M.V.D.S., Valerio, M.E.G. & Jackson, R. a., 2015. Study of Eu³⁺→Eu²⁺ reduction in BaAl₂O₄:Eu prepared in different gas atmospheres. *Materials Research Bulletin*, 61, pp.348–351. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540814006527>.
- Rodrigues, L.C. V et al., 2014. Co-dopant influence on the persistent luminescence of BaAl₂O₄:Eu²⁺,R³⁺. *Physica B: Condensed Matter*, 439, pp.67–71.
- Rodrigues, L.C. V et al., 2010. Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of BaAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(10), pp.2365–2371.
- Roh, H.S. et al., 2012. Enhanced photoluminescence property of Dy³⁺ co-doped BaAl₂O₄:Eu²⁺ green phosphors. *Ceramics International*, 38(1), pp.443–447. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.025>.
- Ryu, H. & Bartwal, K.S., 2008. An efficient co-doping of Eu and Er in CaAl₂O₄ aluminate phosphor. *Physica B: Condensed Matter*, 403(18), pp.3195–3198. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452608001695>.

- Ryu, H. & Bartwal, K.S., 2013. Effect of Ti co-doping on photoluminescence characteristics of Eu:BaAl₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 574, pp.331–334. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.062>.
- Ryu, H. & Bartwal, K.S., 2008. Investigations on luminescence characteristics of Eu and Cr codoped BaAl₂O₄. *Materials Chemistry and Physics*, 111(1), pp.186–189.
- Ryu, H. & Bartwal, K.S., 2007a. Photoluminescent Spectra of Nd³⁺ Codoped CaAl₂O₄:Eu²⁺ Blue Phosphor. *Research Letters in Materials Science*, 2007, pp.1–4. Available at: <http://www.hindawi.com/journals/amse/2007/023643/abs/>.
- Ryu, H. & Bartwal, K.S., 2007b. Photoluminescent Spectra of Nd³⁺ Codoped CaAl₂O₄:Eu²⁺ Blue Phosphor. *Research Letters in Materials Science*, 2007, pp.1–4. Available at: <http://www.hindawi.com/journals/amse/2007/023643/abs/>.
- Salem, S., 2014. Effect of calcination temperature on colorant behavior of cobalt-aluminate nano-particles synthesized by combustion technique. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), pp.818–823.
- Sampaio, D.V. et al., 2016. Translucent and persistent luminescent SrAl₂O₄:Eu²⁺+Dy³⁺ ceramics. *Ceramics International*, 42(3), pp.4306–4312. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0368204813001084>.
- Santos, C. de O.P., 2009. *APLICAÇÕES DO MÉTODO DE RIETVELD E POTENCIALIDADES DO MÉTODO DE SCARLETT-MADSEN* UNESP, Ins.,
- Sathish, S., Shekar, C. & Nataraj, D., 2014. Synthesis and characterization of indium aluminate (InAlO₃) nanoparticles by wet chemical method. *Advanced Powder Technology*, 25, pp.1007–1015.
- Scherrer, P., 1912. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 387–409. Available at: http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- Segal, D., 1991. *Chemical synthesis of advanced ceramics materials* Cambridge., Cambridge.
- Shannon, R.D., 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographic*, pp.751–767. Available at: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php?Element=Al> [Accessed August 25, 2016].
- Shmurak, S.Z. et al., 2005. Studies of nanocrystalline rare earth gallate and aluminate scintillators prepared by a new method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics*

- Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 537(1-2), pp.149–153. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168900204018017>.
- Stefani, R. et al., 2009. Persistent luminescence of Eu²⁺ and Dy³⁺ doped barium aluminate (BaAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺) materials. *Optical Materials*, 31(12), pp.1815–1818. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2008.12.035>.
- Wako, a. H., Dejene, F.. & Swart, H., 2014. Combustion synthesis, characterization and luminescence properties of barium aluminate phosphor. *Journal of Rare Earths*, 32(9), pp.806–811. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072114601459>.
- Wiglusz, R.J. & Grzyb, T., 2013. Sol–gel synthesis of micro and nanocrystalline BaAl₂O₄:Eu³⁺ powders and their luminescence properties. *Optical Materials*, 36(2), pp.539–545. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346713005612>.
- Will, G., 2006. *owder Diffraction: The Rietveldmethod. and the Two Stage Method* Springer., Berlin.
- Yukihara, E.. & Mckeever, S.W.W., 2011. *Optically Stimulated Luminescence, Fundamentals and Applications* John Wiley & Sons, ed., Singapore.
- Zhang, C. et al., 2003. A novel method for the synthesis of nano-sized BaAl₂O₄ with thermal stability. *Journal of Crystal Growth*, 255(3-4), pp.317–323.
- Zhang, J., Xiao, Q. & Liu, Y., 2013. Synthesis and characterization of needle-like BaAl₂O₄:Eu,Dy phosphor via. *Journal of Rare Earths*, 31(4), pp.342–346. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100207211260283X>.
- Zhu, Z. et al., 2012. Synthesis and characterization of BaAl₂O₄ nanorods by a facile solvothermal method. *Materials Letters*, 86, pp.1–4. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.093>.